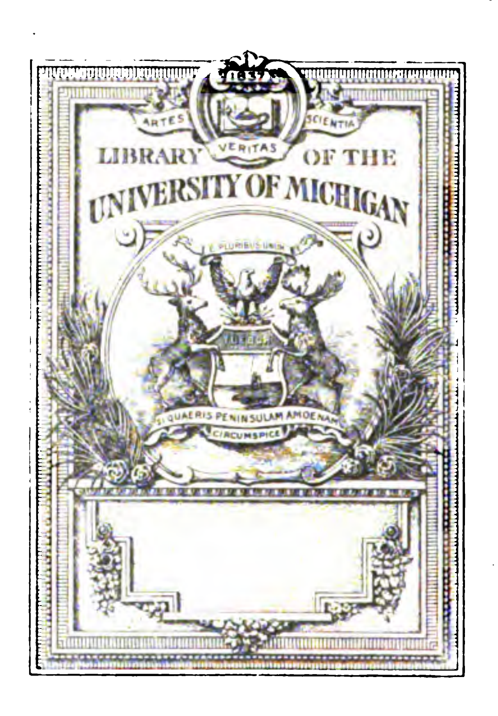
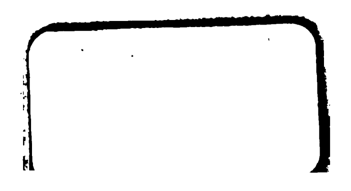
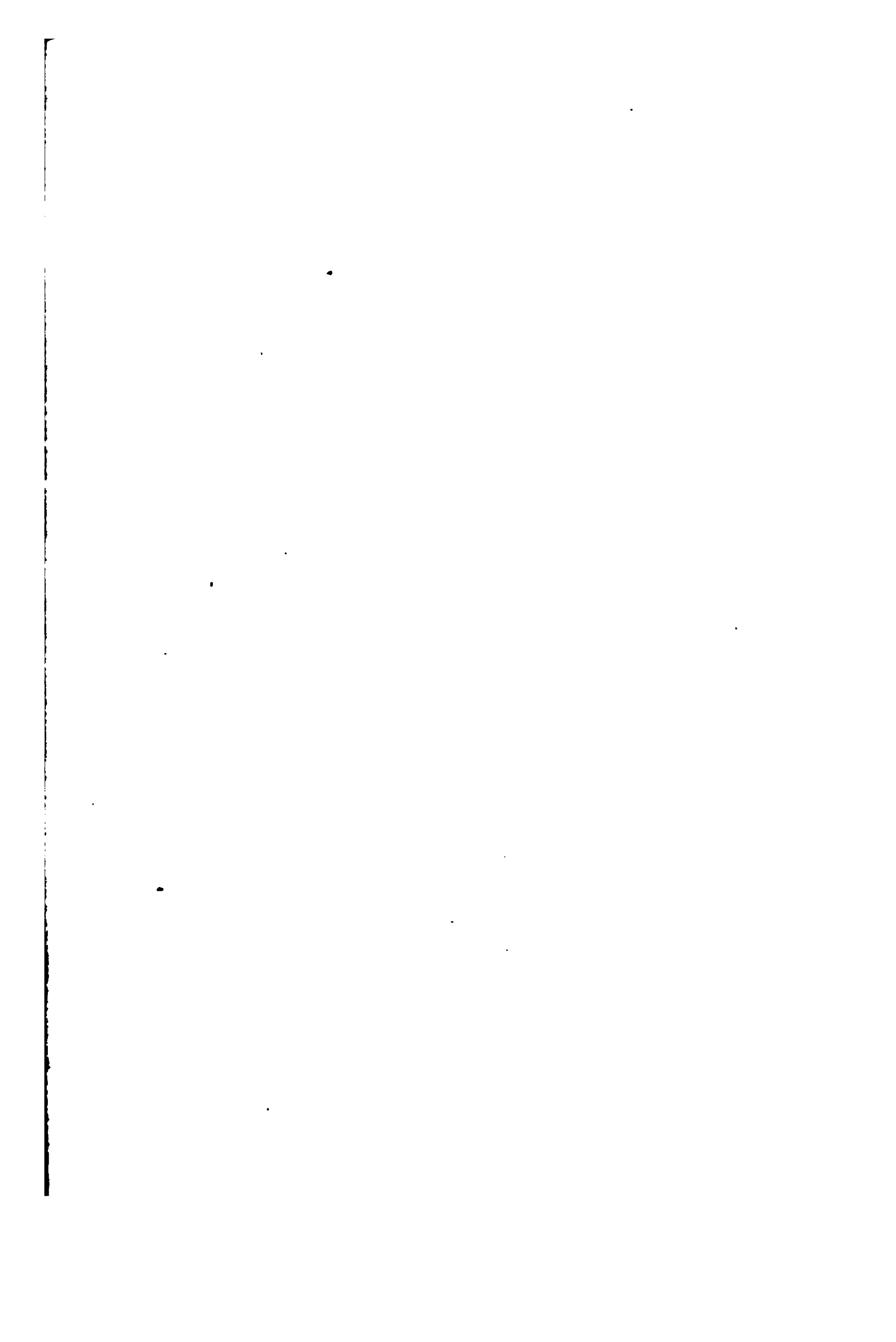




1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE







ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE.

NEUE FOLGE III. BAND.

ZEITSCHRIFT

FÜR

CHEMIE.

UNTER MITWIRKUNG VON

W. LOSSEN UND K. BIRNBAUM
IN HEIDELBERG IN CARLSRUHE

HERAUSGEGEBEN VON

F. BEILSTEIN, R. FITTIG UND H. HÜBNER
IN ST. PETERSBURG IN GÖTTINGEN.



ZEHNTER JAHRGANG. — NEUE FOLGE III. BAND.

LEIPZIG
VERLAG VON QUANDT & HÄNDEL.
1867.

ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE.

ZEHNTER JAHRGANG

ODER

DER NEUEN FOLGE BAND III.

Ueber Di-Isopropyl und Amyl-Isopropyl.[1])

Von C. Schorlemmer.

Anschliessend an frühere Untersuchungen habe ich die beiden Kohlenwasserstoffe Di-Isopropyl C_6H_{14} und Amyl-Isopropyl C_8H_{18} dargestellt und näher untersucht. Beide Verbindungen lassen sich sehr leicht ganz rein erhalten, da sie sich gegen Schwefelsäure und Salpetersäure ebenso indifferent verhalten wie die bekannten Glieder der Sumpfgasreihe.

Di-Isopropyl siedet bei 58°; von Chlor wird es in der Kälte leicht angegriffen und als Hauptproduct bildet sich das Chlorid $C_6H_{13}Cl$, das die grösste Aehnlichkeit mit Hexylchlorid zeigt und bei 122° siedet. Sehr merkwürdig dagegen ist das Verhalten dieses Kohlenwasserstoffs gegen Chlor in Gegenwart von Jod; es bildet sich nämlich hauptsächlich Anderthalb-Chlorkohlenstoff und zwar nicht als Endproduct der Reaction, sondern derselbe lässt sich nachweisen sobald Chlorwasserstoffentwicklung auftritt.

Amyl-Isopropyl, welches bei 110° siedet, giebt bei Einwirkung von Chlor ein nach Orangen riechendes, dem Octylchlorid sehr ähnliches Chlorid, das bei 165° siedet. Chlorjod wirkt merkwürdiger Weise in der Kälte gar nicht auf diesen Kohlenwasserstoff; bei gelindem Erwärmen bildet sich ein dem vorigen wahrscheinlich identisches Chlorid, das ich bis jetzt nur in geringer Menge erhalten habe; der Siedepunct liegt etwas höher, dasselbe war aber noch jodhaltig; daneben bildeten sich chlorreichere Producte in ziemlich vorwiegender Menge. Amyl-Isopropyl schliesst sich in dieser Beziehung an die von mir früher untersuchten Kohlenwasserstoffe an, die bei der Einwirkung von Chlor allein, als auch in Gegenwart von Jod Monochloride geben, nur dass in letzterem Falle sich höher chlorirte Substitutionsproducte in grösserer Menge bilden.

Nimmt man für die Atomgruppe Isopropyl die Formel $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ CH_3 \end{matrix}\right.$ an,

1) C = 12; O = 16.

so kann man die Constitution obiger Kohlenwasserstoffe durch folgende Formeln wiedergeben:

Di-Isopropyl

$$\left\{\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} H \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right. \\ C\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

Amyl-Isopropyl

$$C\left\{\begin{matrix} H \\ CH_3 \\ CH_3 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right.$$

Gegen Butlerow muss ich hier bemerken, dass ich nie die Ansicht hatte, dass es keine isomeren Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} geben könne. Meine früheren Untersuchungen erstreckten sich auf die bisher bekannten 2 Klassen dieser Kohlenwasserstoffe, welche man als Hydrüre und Radicale unterschied und nur für diese nahm ich an, wie Butlerow selbst, dass sie in eine Reihe gehörten.

Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus.

Von Dr. G. Meissner und C. U. Shepard.[1])

I. *Untersuchung des normalen Blutes der Pflanzenfressser und des Blutes und der Secretionen nach Einführung von Benzoësäure auf Hippursäure.* Um auf Hippursäure und Benzoësäure zu untersuchen und namentlich auch um eine Verwechslung mit der fast allgemein vorkommenden Bernsteinsäure zu vermeiden, werden die thierischen Flüssigkeiten (nach vorausgehender, möglichster Entfernung anderer Bestandtheile, wie es der einzelne Fall verlangt) möglichst neutral, jedenfalls eher schwach alkalisch, als sauer, zur Syrupconsistenz, oder beim Harn, bis zu beginnender krystallinischer Ausscheidung, eingedampft, und die noch heisse Flüssigkeit sofort mit so viel absolutem Alkohol versetzt, dass ein weiterer Zusatz keine Trübung mehr bewirkt. Nach dem Erkalten wird filtrirt. Man kann dann ganz sicher darauf rechnen, dass die etwa vorhandene Hippursäure oder Benzoësäure, deren Alkali- und Kalksalze in Alkohol löslich sind, im Filtrat sind, die Bernsteinsäure aber ausschliesslich in dem gut mit absolutem Alkohol ausgewaschenen und abgepressten Niederschlage ist.

---

1) Die Verf. haben ihre Untersuchungen in einer 13 Bogen starken Abhandlung unter dem obigen Titel (Hannover, Hahn'sche Hofbuchhdlg.) mitgetheilt. Der Raum unserer Zeitschrift gestattet uns nicht, speciell auf die sehr zahlreichen, interessanten Versuche einzugehen, vielmehr müssen wir uns darauf beschränken, eine Uebersicht über die Methode, die Resultate der einzelnen Versuche und die von den Verf. daraus gezogenen Schlüsse kurz wiederzugeben. F.

— Nach dieser Methode fanden die Verf. bei Kaninchen, Ziegen, Rind und Pferd bei reichlicher Hippursäureausscheidung im Harn, niemals Hippursäure oder Benzoësäure, aber stets Bernsteinsäure im normalen Blute. Auch nach dem Genusse von Benzoësäure fand sich bei Kaninchen, Menschen und Hunden im Blut, Speichel und Schweiss nur Benzoësäure und Bernsteinsäure, aber nie Hippursäure. Die Verf. schliessen hieraus, dass die Hippursäure des Harns nicht als solche von den Nieren aus dem Blute abgeschieden werden könne, sondern dass sie erst in den Nieren gebildet werden müsse. — Scheinbar damit im Widerspruch aber steht die Beobachtung der Verf., dass, wenn die Nierenthätigkeit (durch Unterbinden der Nieren-Arterie und -Vene) eliminirt wurde, bei Kaninchen nach Injection von benzoësaurem Natron in den Magen, ausser viel Benzoësäure auch Hippursäure in nicht unbeträchtlicher Menge im Blute nachgewiesen werden konnte. Die Verf. glauben aber, dass durch die Unterbindung der Nierengefässe im Blute abnorme Bedingungen gesetzt werden, vermöge deren abnorme chemische Vorgänge, darunter Processe, die sonst erst in den Nieren stattfinden, schon im Blute eintreten können. Kühne und Hallwachs nehmen an, dass die Hippursäure in der Leber gebildet werde, sie beobachteten, als sie Benzoësäure, um den Durchgang derselben durch die Leber zu vermeiden, ins Blut einführten, dass im Harn wesentlich Benzoësäure auftrat. Die Verf. glauben, dass die Ursache hiervon darin liege, dass die grosse Menge von Benzoësäure nicht so rasch in Hippursäure verwandelt werden konnte, denn als sie Kaninchen, die bei geeignetem Futter keine Hippursäure abschieden, benzoësaures Natron in concentrirter Lösung unter die Haut oder in die vena jugularis injicirten, trat im Harn anfänglich allerdings viel Benzoësäure, aber später auch viel Hippursäure auf. Bei Wiederholung des Versuchs von Kühne und Hallwachs, vollständiges Unterbinden der Pfortader und der anderen, in die porta hepatis ein- und austretenden Gefässe, starben die Thiere rasch, ohne dass vorher Harnsecretion stattfand. Das Blut enthielt dann neben Benzoësäure etwas Hippursäure und (bei Kaninchen) auffallend viel Bernsteinsäure. — Nach Injection von hippursaurem Natron in den Magen von Kaninchen, die bei geeignetem Futter keine Hippursäure abschieden, war im Blute der Halsgefässe keine oder nur wenig Hippursäure, aber Benzoësäure in grösserer Menge und auffallend viel Harnstoff, nach Injection unter die Haut dagegen viel Hippursäure und keine Benzoësäure in demselben Blute enthalten. Die Hippursäure wird demnach im Magen oder Darme theilweise in Benzoësäure und Glycin gespalten, ein anderer Theil geht unzersetzt in den Harn über. Die durch die Spaltung entstandene Benzoësäure gelangt ins Blut und wird in den Nieren wieder in Hippursäure verwandelt. Das Glycin geht sehr wahrscheinlich in Harnstoff über. Beim Hunde und mit künstlichem Magensafte konnte diese Zersetzung der Hippursäure nicht nachgewiesen werden. — Welcher stickstoffhaltige Körper im Organismus zur Hippursäurebildung in der Niere verwandelt wird,

darüber haben die Verf. keine verlässliche Andeutung erhalten können. Der Harnstoff ist es nicht, denn bei Menschen, Kaninchen und Hunden zeigt der Harn kurze Zeit nach dem Genusse von benzoësaurem Natron, bei starker Hippursäureabscheidung, keine Verminderung der Harnstoffmenge.

2. *Verhalten der Chinasäure im Körper verschiedener Thiere.* Die Verf. fanden die Beobachtung von Lautemann, dass die Chinasäure im Körper des Menschen in Hippursäure verwandelt werde, bestätigt. Nach Injection von 15 Grm. Chinasäure als Natronsalz in den Magen einer Ziege, trat ebenfalls viel Hippursäure im Harne auf, aber im Blute war weder Benzoësäure noch Hippursäure enthalten, dagegen Bernsteinsäure in vermehrter Menge und eine andere, nicht näher untersuchte Säure in mikroskopischen Krystallen, welche im normalen Ziegenblute nur in geringer Menge vorkommt. Bei Kaninchen fand ebenfalls nach Injection von chinasaurem Natron oder -Kalk Abscheidung von Hippursäure und Vermehrung der Kohlensäure und Bernsteinsäure im Harn statt. Das Blut verhielt sich wie das Ziegenblut. Bei Fleischfressern (Hunden und Katzen) dagegen zeigte sich nach Injection von freier Chinasäure, dem Kalk- oder Natronsalz (bis zu ½ Unze) in den Magen, keine Hippursäureabscheidung, wenigstens keine Vermehrung der normalen kleinen Menge, aber es trat viel Bernsteinsäure und eine Vermehrung der Harnsäure auf. — Die Bernsteinsäure kann aus der Chinasäure, ebenso wie aus der Benzoësäure[1]) durch Oxydation entstehen und in der That schien es den Verf., als ob beim Behandeln von Chinasäure mit Salpetersäure sich neben Oxalsäure Bernsteinsäure bilde. Möglicherweise entsteht sie aber auch durch Gährung. Wenn chinasaurer Kalk oder chinasaures Natron mit künstlichem Magensafte bei Gegenwart von Eiweiss in der Wärme digerirt wird, entsteht eine Säure in beträchtlicher Menge, welche Bernsteinsäure zu sein scheint. — Bei dem Uebergang der Chinasäure in Hippursäure ist ein Reductionsprocess erforderlich, der im Organismus des Fleischfressers nicht vorzugehen scheint. Die Umwandlung von Benzoësäure, Bittermandelöl und Zimmtsäure aber, wobei blosse Anlagerung des Glycins unter Wasserelimination oder ein vorheriger Oxydationsprocess nöthig ist, findet bei beiden Thierclassen statt.

3. *Verhalten der Bernsteinsäure im Organismus.* Kühne hat angegeben, dass nach dem Genuss von Bernsteinsäure die Hippursäure im menschlichen Harn vermehrt werde. Hallwachs und Andere fanden dies nicht bestätigt. Die Verf. beobachteten beim Menschen, Fleischfresser (Hund) und Pflanzenfresser (Kaninchen) nach dem Genuss von Bernsteinsäure keine Vermehrung der Hippursäure, sondern nur eine beträchtliche Vermehrung der auch im normalen Harn (bis zu 1,2 Grm. Natronsalz im 24stündigen menschlichen Harn) vorkommenden Bernsteinsäure und eine Vermehrung der Kohlensäure.[2])

---

1) Vergl. die Angaben der Verf. hierüber diese Zeitschr. N. F. 2, 752. F.
2) Vergl. die Abhandlung von Meissner u. Jolly d. Z. N. F. 1, 230. F.

Dadurch werden die früheren Versuche von Wöhler vollständig bestätigt.

4. *Ursprung der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser.* Die folgenden Versuche wurden, wo es nicht anders bemerkt ist, mit Kaninchen angestellt. Im normalen Kaninchenharn schwankt der Hippursäuregehalt in der Regel zwischen 0,4—0,7 Proc., sinkt wohl auf 0,3 und steigt bis 0,8 Proc. Die Verf. fanden die Angabe von Weismann, dass beim Füttern mit enthüllsten reifen Getreidesamen (kleiefreies Brot) keine Hippursäure auftritt, vollständig bestätigt, auch bei ausschliesslichem Füttern mit reifen und nicht im Keimen begriffenen Mohrrüben, Runkelrüben, weissen Rüben und Kartoffeln fand keine Hippursäurebildung statt. Wurde diesem Futter aber die stickstofffreie *Rohfaser* der Gräser[1]) oder Kleie hinzugesetzt, die von Stärkemehl befreit war, so fand sich, selbst wenn die Kleie vorher wiederholt mit Kalilauge und darauf mit Wasser und Alkohol extrahirt war, viel Hippursäure im Harn. Die Hippursäure bildende Substanz muss also in dem ganz unlöslichen Pflanzengewebe enthalten sein, sie kann aber nicht Cellulose sein, weil diese auch in den Pflanzentheilen enthalten ist, welche, wie die Mohrrüben u. s. w. keine Hippursäure erzeugen. Stärke ist aus demselben Grunde ausgeschlossen, aber die Verf. haben sich auch durch directe Versuche überzeugt, dass Stärke und Zucker keine Hippursäure bilden. Ausserdem enthält die Rohfaser noch die sogenannten incrustirenden Substanzen von Payen, die Holzsubstanz (Lignin), Pectose und die sogenannte *Cuticularsubstanz,* welche nach Mulder die Epidermiszellen bedeckt und von der übrigen Wand der Epidermiszellen verschieden ist und die nach Mohl unter der Form einer zusammenhängenden Membran die ganze, *der Luft ausgesetzte* Oberfläche der höheren Pflanzen überzieht. Die incrustirenden Substanzen und die Holzsubstanz können schon deshalb nicht die Hippursäure erzeugen, weil sie auch in den Wurzeln enthalten sind. Die Verf. haben aber auch directe Versuche angestellt, dem Mohrrübenfutter Tannenholz beigemengt und keine Hippursäurebildung wahrgenommen. Die Pectose kann ebenfalls nicht in Betracht kommen, theils weil sie beim Behandeln der Pflanzen auf die eben angegebene Weise löslich wird und deshalb nicht mehr in der Rohfaser enthalten sein kann, theils weil sie auch in den Mohrrüben vorhanden ist. Es bleibt also nur die Cuticularsubstanz, und dass diese die Quelle der Hippursäure ist, beweisen die Versuche der Verf. Die Cuticularsubstanz fehlt an den unterirdischen Theilen der Pflanzen, daher können diese keine Hippursäure liefern. Geschälte Aepfel (ohne die Samen und deren feste Hüllen) erzeugen keine Hippursäure, die dünnen Aepfelschalen aber sofort. Enthüllste Getreidekörner (kleie-

---

1) So nennen die Verf. den lufttrockenen, weissen Rückstand, welcher nach dem Ausziehen von fein zerschnittenen Gräsern mit Wasser und verdünnter Salzsäure, Auspressen und successives Behandeln des Ungelösten mit Alkohol und 5 procentiger Kalilauge, Auswaschen mit Wasser und abermalige Behandlung mit Alkohol erhalten wurde.

freies Brot) liefern, wie bereits oben erwähnt, keine Hippursäure, wohl aber die Kleie. Blätter und Stengel von fleischigen Gewächsen (Cactus alatus und von einer dickblättrigen Crassulacee, einer Roschea) gaben, nachdem die Oberhaut möglichst dünn abgeschält war, keine, die Oberhaut viel Hippursäure[1]). — Die unterirdischen Theile (Wurzeln, Rüben) erzeugen jedoch Hippursäure, wenn sie keimen, also im Begriff sind, oberirdische Theile zu bilden. Die Verf. erklären dies, indem sie annehmen, dass beim Keimen bereits die Cuticularsubstanz in der Bildung begriffen sei und dass entweder sie selbst oder wahrscheinlicher eine speciell schon in genetischem Zusammenhange mit ihr stehende Muttersubstanz, vielleicht eine lösliche Modification derselben, die sich aus den Reservematerial der Wurzel bildet, die Entstehung der Hippursäure veranlasse. Die oberirdischen Theile der Rüben erzeugen viel Hippursäure. Da es nun nicht darauf ankommt, ob die jungen Triebe schon grösser oder noch klein sind und selbst Rüben, an denen die Triebe noch gar nicht zum Vorschein gekommen sind, die aber solche zu bilden beginnen, sich nicht viel anders verhalten und höchstens weniger Hippursäure erzeugen, so lassen sich Kaninchen zu gewissen Jahreszeiten gar nicht mit Rüben füttern, ohne dass Hippursäure im Harn auftritt. Auf diesen Umstand lassen sich vielleicht die abweichenden Angaben von Schlossberger und Andern zurückführen. — Eine Ausnahme, welche die obigen Resultate aber in Frage zu stellen geeignet wäre, bilden die Kohlarten. Die Verf. konnten weder beim Füttern mit der Oberhaut, noch mit den ganzen Pflanzen vom braunen, weissen, rothen oder Savoye-Kohl eine Bildung von Hippursäure wahrnehmen, trotzdem dass die Pflanzen in histologischer Beziehung dieselbe Cuticula, wie andere Pflanzen haben. Die zur Fütterung benutzten Kohlpflanzen waren indess überwintert und vielleicht war die Cuticularsubstanz dadurch bei ihnen fester und weniger zum Verdauungsprocess geeignet geworden, aber dieses ist nicht gerade wahrscheinlich, weil die Pflanzen in der Erde standen und auch junge Blätter hatten. Wahrscheinlicher ist es, dass beim Genuss von Brassica und vielleicht auch bei andern Cruciferen überhaupt entweder chemische Unterschiede oder Verschiedenheiten in der Cohäsion, in der Festigkeit, mit einem Worte in der Verdaulichkeit der Cuticularsubstanz von andern Pflanzen stattfinden. Allgemein für die ganze Familie der Cruciferen gilt dieses aber jedenfalls nicht, denn junge Kresse (Lepidium sativum) liefert Hippursäure.

In chemischer Hinsicht ist die Cuticularsubstanz wenig bekannt. Die Verf. zeigen, dass die Angaben und Analysen von Mulder, Mitscherlich, Frémy und Payen wenig Aufschluss darüber geben. — Die Rohfaser der Gräser zeigte beim successiven Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und Jod zwei wesentlich verschiedene Sub-

1) Die Thatsache, dass beim Füttern mit Gräsern die grösste Menge von Hippursäure auftritt, ist hiernach ebenfalls leicht erklärlich, weil bei den Gräsern das Verhältniss der Cuticularsubstanz zu dem ganzen Volumen grösser, als bei den meisten anderen Pflanzen ist.

stanzen, von denen die eine das Verhalten der Cellulose zeigte, indem sie gallertartig aufschwoll und sich blau färbte, die andere aber ohne Auflösung oder Anschwellung sehr scharf begrenzte, membranartige Fetzen (Cuticularsubstanz) und Bruchstücke von Spiralfasern (Holzsubstanz) zeigte und durch Jod intensiv braun oder gelbbraun gefärbt wurde. Cellulose und Cuticularsubstanz schienen in ungefähr gleichen Mengen vorhanden zu sein. — Die Rohfaser hinterliess 0,823 Proc. Asche und bestand nach Abzug derselben aus $C = 45,40$, $H = 6,79$ und $O = 47,81$ Proc. Diese Zahlen stimmen nahezu mit den von Henneberg und Stohmann ausgeführten Analysen der Rohfaser von Gräsern und Weizenstroh überein. Beim Kochen der Rohfaser mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. fand sofort Oxydation und Entwicklung salpetriger Dämpfe statt. Die Masse quoll anfangs stark auf, wurde weich, zart und völlig farblos. Wenn unter Ersatz der Salpetersäure weiter gekocht wurde, so hörte allmälig die Entwicklung von salpetrigen Dämpfen ganz auf, aber nach längerem Kochen begann sie von Neuem, wurde wieder heftig und wenn die Masse geradezu eingekocht wurde, löste sich schliesslich Alles auf. Der Oxydationsprocess verläuft demnach in zwei Phasen. Die nach Verlauf der ersten zurückbleibende Masse zeigte nach dem Behandeln mit Wasser, Alkohol und Aether alle Eigenschaften der Cellulose und enthielt nur noch sehr wenig der mit Schwefelsäure und Jod sich braun färbenden Substanz. Die Analyse ergab die Formel der Cellulose. Bei dieser Behandlung verlor die Rohfaser bis gegen 50 Proc. an Gewicht und diese Gewichtsabnahme muss annähernd der Quantität von Cuticularsubstanz entsprechen. Da die Rohfaser nun einen um etwas über 1 Proc. höheren Kohlenstoffgehalt und 0,5 Proc. Wasserstoff mehr enthält, als die Cellulose, so schliessen die Verf., dass der Cuticularsubstanz die Formel $C_7H_{14}O_5$ oder wahrscheinlicher $C_7H_{12}O_5$ zukommen möge[1]). — Die Verf. haben auch aus dem Kothe der mit Rohfaser gefütterten Kaninchen durch Behandeln desselben mit Kalilauge, Wasser und Weingeist den unverdauten Theil der Rohfaser wieder dargestellt. Dieser enthielt ebenfalls beide Körper, aber die Cellulose in bedeutend vorwiegender Quantität, ein Beweis, dass ein Theil der Cuticularsubstanz verdaut sein muss. Bei der Analyse hätte diese Rohfaser deshalb auch einen geringeren Kohlenstoffgehalt als die im Futter liefern müssen, aber es wurde im Gegentheil ein um 3,45 Proc. höherer Kohlenstoff- und ein um 1 Proc. niedrigerer Wasserstoffgehalt gefunden. Die Verf. schreiben dieses einer Verunreinigung zu, welche sich auch durch die braune Farbe der Rohfaser und einen $1/2$ Proc. betragenden Stickstoffgehalt zu erkennen gab. Die Verf. erinnern daran, dass die von ihnen berechnete Formel für die Cuticularsubstanz sich von der Formel der Chinasäure nur um den

1) Diese Formel kann jedoch nur als eine Vermuthung der Verf. angesehen werden, denn sie nehmen bei der Berechnung willkürlich an, dass die Rohfaser 34 Proc. Cuticularsubstanz enthalte und dass sie bei der Analyse der Rohfaser den Wasserstoffgehalt um 0,4 Proc. zu hoch gefunden haben. F

Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff unterscheide und dass danach der Uebergang in Hippursäure sich ebenso, wie bei der Chinasäure erklären lasse.

Auf die Hippursäure-Ausscheidung ist aber auch die übrige Beschaffenheit des Futters von Einfluss. Henneberg, Stohmann und Rautenberg haben schon bei Fütterung mit Cerealienstroh und Wiesenheu, welche viel Hippursäure liefern, gefunden, dass auf Zusatz von leicht verdaulichen stickstofffreien Substanzen, wie Stärke, Zucker, Bohnenschrot u. s. w. die Quantität der Hippursäure ab- und die des Harnstoffs zunimmt. Die Versuche der Verf. bestätigen diese Beobachtung. Ein Pferd schied beim Füttern mit Heu, Strohhäcksel und Hafer nur wenig Hippursäure, aber viel Harnstoff und viel Bernsteinsäure im Harne ab, als aber darauf der Hafer weggelassen wurde, traten grosse Mengen von Hippursäure auf. Offenbar wird durch das Vorhandensein von vieler, leicht verdaulicher Substanz die Verdauung von der unlöslichen und jedenfalls verhältnissmässig schwer verdaulichen Cuticularsubstanz abgewandt. Die Verf. halten es für möglich, wenn auch nicht gerade für wahrscheinlich, dass die Ursache, weshalb der Kohl keine Hippursäure erzeugt, ebenfalls darin liegen könne, dass das ziemlich dicke, saftige Kohlkraut zu viel leicht verdauliche Substanz enthalte. — Das von Henneberg und Stohmann beobachtete Wechselverhältniss zwischen Hippursäure- und Harnstoffabscheidung haben die Verf. ebenfalls bestätigt gefunden.

Ausserdem kommen aber bei der Hippursäurebildung auch die körperlichen Zustände und die Lebensweise der Thiere in Betracht. Es ist z. B. bekannt, dass bei arbeitenden Pferden unter sonst gleichen Verhältnissen mehr Hippursäure im Harne ist, als bei ruhenden. Die Verf. beobachteten, dass die Quantität der Hippursäure auch von der Temperatur der Luft abhängig ist. Wurden Kaninchen an heissen Tagen in ihrem Behälter in den Sonnenschein gesetzt, so war oft, selbst bei Grasfutter, der Harn sauer und enthielt keine oder wenig Hippursäure, aber viel Bernsteinsäure und Harnstoff, während dieselben Thiere kurze Zeit nachher bei bedeutend niedrigerer Temperatur unter sonst gleichen Umständen viel Hippursäure und wenig Bernsteinsäure abschieden. Dieser Temperatureinfluss ist indess individuell, es giebt Kaninchen, bei denen er sich gar nicht bemerkbar macht, sowie auch solche, welche, wenn schon viel mit ihnen experimentirt wurde oder wenn sie lange Zeit mit Substanzen gefüttert waren, die keine Hippursäure bilden, überhaupt, auch unter den günstigsten Verhältnissen, keine Hippursäure mehr abscheiden.

Dass neben der Hippursäure normal immer Bernsteinsäure, wenn auch nur in kleiner Menge auftritt und namentlich, dass diese bei manchen der zuletzt erwähnten Versuche gleichsam an die Stelle der Hippursäure tritt, erklären die Verf. dadurch, dass die Cuticularsubstanz bei der Oxydation auch ausserhalb des Organismus, beim Behandeln mit Salpetersäure, wie auch Mitscherlich schon fand, in Bernsteinsäure übergeht. Es kann demnach ebenso, wie bei der China-

säure, auch bei der verdauten Cuticularsubstanz entweder durch einen Reductionsprocess in der Niere die Bildung von Hippursäure oder durch einen Oxydationsprocess im Blute die Bildung von Bernsteinsäure veranlasst werden. Die Bernsteinsäure kann aber, wie bekannt (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 230), auch aus manchen andern Körpern entstehen. Auch hungernde Kaninchen scheiden Bernsteinsäure, aber keine Hippursäure ab; sie leben in diesem Falle wie Fleischfresser, vom eigenen Fleisch und Fett.

Der hippursäurehaltige Harn ist stark alkalisch und trübe von kohlensaurem Kalk. Mit dem Zurücktreten oder Verschwinden der Hippursäure wird er weniger alkalisch, neutral oder wohl gar sauer und zugleich klar. Der Kalk, welcher vorher an Kohlensäure gebunden war, tritt dann als bernsteinsaurer Kalk auf, auch pflegt im letzteren Falle der Harn in grösserer Menge secernirt zu werden. Die Bildung von kohlensaurem Kalk scheint mit der Hippursäurebildung im Zusammenhange zu stehen.

Ob im Harn des Menschen der kleine normale Gehalt an Hippursäure (der nach den Bestimmungen der Verf. im Harn von 24 Stunden (1300—1390 Cc.) bei kräftiger, jedoch nicht ausschliesslicher Fleischdiät 0,08 bis 0,1 Grm. betrug) durch den Genuss solcher Körper, welche bei Pflanzenfressern Hippursäure erzeugen, vermehrt werde, haben die Verf. nicht mit Sicherheit entschieden. Bei einem Versuche beobachteten sie nach dem Genusse von viel Lepidium sativum und Nasturtium officinale keine nachweisbare Vermehrung. Uebrigens machen die Verf. noch darauf aufmerksam, dass bei den in grösserer Menge vom Menschen genossenen Vegetabilien fast immer die Cuticularsubstanz fehlt oder vorher entfernt wird und dass gerade die Kohlarten, bei denen sie in grösserer Menge verzehrt wird, auch bei Kaninchen keine Hippursäurebildung bewirken.

Ueber die Ausscheidung von Harnsäure und Kynurensäure beim Hunde.

Von G. Meissner.

Meissner u. Shepard, Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus. Hannover 1866. Seite 200.)

Der 24stündige Hundeharn wurde nach der Vorschrift von Voit und Riederer (diese Zeitschr. N. F. 2, 58) jedesmal mit 4 Cc. reiner concentrirter Salzsäure auf je 100 Cc. Harn versetzt und stehen gelassen. Bei ausschliesslich vegetabilischer Kost (Brot und Kartoffeln) schied sich dadurch im Laufe von Tagen gar Nichts aus. Bei reichlicher Fleischnahrung entstand jedesmal vom ersten Tage an im Laufe von 24—72 Stunden eine Ausscheidung, jedoch nur an den beiden ersten Tagen trat bald nach dem Zusatz von Salzsäure die Trübung

und der pulverige Niederschlag von Kynurensäure auf, den Voit und Riederer bei ihrem Hunde stets beobachteten, an den übrigen Tagen schieden sich nur im Laufe längerer Zeit sehr dunkle halbkugelige Warzen aus, die auch in dem Harn jener beiden ersten Fleischtage neben dem gelben pulverigen Niederschlage auftraten und die aus Harnsäure und Farbstoff bestanden. Bei 10 Tage fortgesetzter Fleischdiät nahm die Menge dieser Warzen bei stets gleicher Behandlung fortwährend ab, ohne jedoch ganz aufzuhören. Vom 11. bis 19. Tage erhielt der Hund wieder vegetabilische Kost und jetzt schied Salzsäure aus dem Harn wieder gar Nichts ab. Als der Hund darauf wieder Fleisch erhielt, setzten sich aus dem Harn wieder die dunkeln Warzen ab, deren Quantität wieder während 10 Tage stetig abnahm. Der gelbe pulverige Niederschlag von Kynurensäure erschien nicht wieder. — Die Ausscheidung von Kynurensäure scheint demnach individuell zu sein, denn während Voit und Riederer sie täglich und constant bei ihrem Hunde beobachteten, war sie bei diesem Hunde des Verf.'s eine Seltenheit. Bei einem andern Hunde trat bei Fleischdiät nie auf Zusatz von Salzsäure zum Harn sofort eine Trübung ein, aber nach längerer Zeit schied sich Harnsäure in ansehnlicher Quantität und daneben stets, meistens viel Kynurensäure in perlmutterartig oder wie Glimmerblättchen glänzenden, sehr wenig gefärbten, dünnen geschichteten rhombischen Tafeln ab. Die Angabe von Liebig, dass die Kynurensäure aus ihren Salzen durch Kohlensäure frei gemacht werde, fand der Verf. nicht bestätigt, vielmehr zersetzte sie beim Kochen den kohlensauren Baryt und aus der neutral reagirenden Lösung des Barytsalzes schied Kohlensäure Nichts ab.[1]) Dieses Verhalten gestattet, die Kynurensäure leicht rein darzustellen und von der Harnsäure zu trennen. Man koche mit Wasser und kohlensaurem Baryt. Aus der filtrirten Lösung scheiden sich bei gelindem Eindampfen sofort die schönsten Krystallisationen von kynurensaurem Baryt ab. Die Harnsäure bleibt dabei ungelöst und kann aus dem Rückstande durch Behandeln mit Salzsäure abgeschieden werden. — Schliesslich macht der Verf. noch darauf aufmerksam, dass durch die Kynurensäure die Murexidreaction der Harnsäure theilweise oder fast vollständig verhindert werden kann.

---

1) Liebig (Ann. Ch. Pharm. 140, 143) findet die Beobachtungen des Verf.'s bestätigt. Seine frühere Angabe beruht auf einem Irrthum, der dadurch veranlasst wurde, dass die Kynurensäure in der Kälte sich nur in einer stark alkalischen Flüssigkeit klar auflöst, und dass beim Einleiten von Kohlensäure, neben kohlensaurem Baryt, ein neutral reagirendes kynurensaures Barytsalz in dicken Flocken gefällt wird, welche aus feinen, der Kynurensäure sehr ähnlichen Nadeln bestehen, während die hiervon abfiltrirte Lösung mit Säuren nur einen dem Gewicht der angewandten Kynurensäure nach sehr geringen Niederschlag von Kynurensäure giebt. Erhitzt man aber nach dem Einleiten von Kohlensäure zum Sieden und filtrirt, so erhält man aus dem Filtrat eine Menge sternförmig vereinigter Nadeln von neutralem kynurensauren Baryt und im Rückstande ist keine Kynurensäure mehr enthalten. F.

Ueber einige Derivate des Indigblaus.

Von Edward Schunck.

(Chem. Soc. J. [2] 4, 462.)

Als der Verf. bei der Reduction des Indigos nach der Methode von Fritzsche kleine Mengen von Indigo, aber viel Alkohol und Traubenzucker anwandte, erhielt er bei nachherigem Schütteln mit Luft den Farbstoff nicht wieder. Da der Indigo aber, dem Anscheine nach in unveränderter Quantität, wieder erhalten wurde, wenn statt des Alkohols Wasser oder statt des Traubenzuckers Zinnoxydul angewandt wurde, so vermuthete der Verf., dass das Verschwinden des Indigblaus den bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf Traubenzucker entstehenden Zersetzungsproducten, also vorzugsweise der Ameisensäure und Essigsäure zuzuschreiben sei, und in der That kam der Indigo nicht wieder zum Vorschein, als er mit Alkohol, alkalischer Zinnoxydullösung und etwas essigsaurem und ameisensaurem Natron behandelt wurde. Um die bei dieser Reaction entstehenden Zersetzungsproducte des Indigos darzustellen, wurde reines Indigblau mit viel Weingeist zum Sieden erhitzt, dann wasserfreies essigsaures Natron und etwas festes Natronhydrat hinzugesetzt. Die Flüssigkeit färbte sich zuerst tief roth und wenn sie jetzt mit Luft geschüttelt wurde, schied sich Indigblau als Pulver ab, welches aber beim Kochen sich sofort wieder löste. Nach einiger Zeit wurde die Lösung dunkelbraun und schied jetzt beim Schütteln mit Luft Nichts mehr aus. Es ist gut, nur wenig Indigo auf einmal und die übrigen Materialien möglichst wasserfrei anzuwenden. — Die alkoholische Lösung wurde darauf mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und verdunstet. Während des Abdampfens schieden sich braune harzige Massen ab, von denen noch mehr erhalten wurde, als die fast verdunstete Flüssigkeit mit Wasser versetzt wurde. Die davon filtrirte, noch braun gefärbte Flüssigkeit wurde zum Syrup verdunstet, aus dem sich nach einiger Zeit Krystalle abschieden, die hauptsächlich essigsaures Natron waren. Nach dem Wiederauflösen in Alkohol wurde vorsichtig so lange Schwefelsäure hinzugesetzt, bis kein schwefelsaures Natron mehr fiel, das Filtrat fast zur Trockne eingedampft, mit Wasser versetzt und das dadurch ausgeschiedene Harz mit dem zuerst erhaltenen vereinigt. Diese in Wasser unlöslichen Producte bestehen wenigstens aus 5 verschiedenen harzigen oder pulverigen Substanzen, welche der Verf. durch Behandeln mit Lösungsmitteln von einander trennte und die er mit den Buchstaben A, B, C u. s. w. bezeichnet. A und B werden mit Aether ausgezogen und durch Behandeln mit Ammoniak, worin nur B löslich ist, von einander getrennt. Beide Substanzen sind braungelbe Harze. Aus dem in Aether unlöslichen Theile wurde zuerst mit kaltem Alkohol etwas harzartiger Materie entfernt, die durch die Einwirkung des Alkalis auf den Alkohol entstanden war. Der

Rückstand, nach dem Trocknen ein braunes Pulver, liess beim Behandeln mit siedender verdünnter Natronlauge den Körper C als braunes Pulver ungelöst, während sich D und E lösten. Diese wurden mit überschüssiger Salzsäure wieder gefällt und wiederholt mit einer siedenden Lösung von essigsaurem Natron behandelt, wobei D zurückblieb, während E sich löste und durch Zusatz von Schwefelsäure in braunen Flocken wieder gefällt wurde. — Die saure, von dem Gemische dieser in Wasser unlöslichen Substanzen abfiltrirte Lösung enthielt Anthranilsäure. — Die Analyse ergab für A ein Mal die Formel $C_{62}H_{39}NO_8$, ein anderes Mal die Formel $C_{80}H_{44}N_2O_{10}$, für B: ein Mal $C_{52}H_{35}NO_8$, ein anderes Mal $C_{40}H_3NO_8$, für C: $C_{56}H_{22}N_2O_8$, für D: $C_{56}H_{24}N_2O_8$, für E: $C_{25}H_{11}NO_6$. Der Verf. glaubt, dass alle diese Verbindungen in sehr einfacher *„synthetischer“* Weise durch Vereinigung von Indigblau mit Alkohol und Essigsäure unter Elimination von Wasser gebildet seien.[1]

Wird bei dem eben beschriebenen Processe anstatt des essigsauren ameisensaures Natron angewandt, so treten genau dieselben Erscheinungen auf und es bilden sich ausser Anthranilsäure drei Körper, die dieselben Eigenschaften wie die Körper B, D und E besitzen. Die Analyse der B entsprechenden Substanz führte zu der Formel $C_{48}H_{29}NO_{10}$, und die der E entsprechenden zur Formel $C_{26}H_{13}NO_8$.

Wird der Weingeist durch Methylalkohol ersetzt, so ist der Effect derselbe, wenn essigsaures Natron angewandt wird, aber ein Gemisch von Methylalkohol, ameisensaurem Natron und Natronhydrat wirkt selbst bei langem Sieden nicht auf das Indigblau ein.

Einige Derivate des Cumols.

Von L. Schaper.

Von den aromatischen Kohlenwasserstoffen ist das Cumol bis jetzt am wenigsten untersucht worden; ich unternahm daher auf Veranlassung des Herrn Prof. Beilstein die Darstellung und Untersuchung einiger Derivate desselben. Als vorläufige Resultate meiner Versuche kann ich folgende mittheilen.

Nitrocumol $\text{Є}_9H_{11}(N\Theta_2)$. Eine kleine Menge Cumol wurde in einem geräumigen Kolben tropfenweise mit höchst concentrirter Salpetersäure versetzt und dabei durch Abkühlen starke Erhitzung vermieden. Das rohe Nitrocumol wurde mit Wasser und Ammoniak gewaschen und dann mit Wasserdämpfen überdestillirt und schliesslich

[1] Da die Substanzen des Verf.'s, wie aus ihren Eigenschaften und den abweichenden Resultaten der Analyse unzweifelhaft hervorgeht, keine chemische Individuen sind, abstrahiren wir von der detaillirten Beschreibung ihrer Eigenschaften und den vom Verf. aus der Zusammensetzung derselben gezogenen theoretischen Schlüssen. F.

der fractionirten Destillation unterworfen. Das reine Nitrocumol krystallisirt in langen gelblichen Nadeln; es schmilzt bei 71° und siedet bei 265° ohne Zersetzung.

Cumidin $C_9H_{11}(NH_2)$. Wird reines Nitrocumol mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Lösung etwas verdünnt und kochendheiss filtrirt, so krystallisirt beim Erkalten ein Doppelsalz von *salzsaurem Cumidin und Chlorzinn* ($C_9H_{11}(NH_2).HCl + 2SnCl$) in glänzenden Blättchen heraus. Aus demselben wurde das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt; die abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft, lieferte das *salzsaure Cumidin* ($C_9H_{11}(NH_2).HCl$) in langen prismatischen Krystallen. Aus demselben wurde durch Ammoniak das *Cumidin* ($C_9H_{11}(NH_2)$) als weisser flockiger Niederschlag gefällt. Das Cumidin krystallisirt beim Erkalten einer heissen wässrigen Lösung in langen seidenglänzenden Nadeln. In Alkohol ist es leicht löslich und krystallisirt daraus ebenso wie aus Wasser. Schmelzpunct 62°.

Das *schwefelsaure* und das *oxalsaure* Cumidin krystallisiren in Nadeln.

Paranitroxylylsäure $C_9H_9(NO_2)O_2$. Man erhält dieselbe durch Oxydation des reinen Nitrocumols mit Chromsäure. Sie ist in Alkohol leicht, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich; in kaltem Wasser ist sie schwer löslich. Sie krystallisirt sowohl aus der wässrigen wie aus der alkoholischen Lösung in feinen Nadeln. Schmelzpunct 195°.

Baryumsalz $(C_9H_8NO_4)_2Ba + 9H_2O$. Krystallisirt in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln. In Wasser leicht löslich.

Calciumsalz $(C_9H_8NO_4)_2Ca + 6H_2O$. Zu Drusen vereinigte Nadeln. In Wasser leicht löslich.

Aethyläther $C_9H_8(NO_2)(C_2H_5)O_2$. Krystallisirt aus Alkohol in langen feinen Nadeln und schmilzt schon durch die Wärme der Hand.

Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt, die Oxydationsproducte des Cumols zu untersuchen und werde über diese Versuche in nächster Zeit berichten; vorläufig will ich immer erwähnen, dass ich eine aus kaltem Alkohol in monoklinen grossen Tafeln krystallisirende Säure erhalten habe, die bei 125° schmolz, und deren Salze genau die Formeln der *xylylsauren* Salze zeigten.

Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n+2}.

Von Friedel und Ladenburg.

(L'Institut 34, No. 1716, Seite 373.)

Um einen dem Siliciumäthyl oder Siliciummethyl analogen Kohlenwasserstoff $C(C_2H_5)_4$ oder $C(CH_3)_4$ zu erhalten, haben die Verf. die Versuche von Beilstein und Rieth wiederholt und Zinkäthyl auf den Chlorkohlenstoff CCl_4 einwirken lassen, aber wie die Verhältnisse bei dem Versuche auch modificirt wurden und trotz allen Vorsichts-

massregeln gelang es den Verf. ebenso wenig, wie Beilstein und Rieth zu dem gewünschten Resultate zu gelangen. Da die Reaction aber möglicher Weise besser gelingen würde, wenn sie gleichsam in 2 Phasen vorgenommen wird, oder wenn man von Anfang an sich eines Körpers bedient, welcher schon ein Kohlenstoffatom in Verbindung mit Kohlenwasserstoffen und mit Chlor enthält, so liessen die Verf. Zinkäthyl auf das aus Aceton mit Phosphorchlorid entstehende Methylchloracetol einwirken, denn diese Verbindung $\begin{matrix} CH_3 \\ CCl_2 \\ CH_3 \end{matrix}$ enthält ein Kohlenstoffatom, welches 2 Methylgruppen und 2 Chloratomen als gemeinschaftliches Band dient. In der Kälte wirkten beide Körper nicht auf einander ein, beim Erwärmen tritt die Reaction so heftig ein, dass die entstehenden Producte nicht condensirt werden konnten. Um die Einwirkung zu regeln, wurde das Zinkäthyl in einer mit aufsteigendem Kühler verbundenen Retorte auf 70 bis 80° erhitzt und dann durch einen mit Hahn versehenen Trichter das Methylchloracetol tropfenweise in das Zinkäthyl fallen gelassen. Nachdem die nöthige Menge hinzugesetzt war, was selbst bei kleinen Mengen mehrere Stunden erforderte, wurde noch so lange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand und dann die breiartige Masse der Destillation unterworfen. Zuerst ging bei 70—90° eine Flüssigkeit über und dann folgten nur noch wenige Tropfen, welche Zinkäthyl enthielten. Das erstere Product wurde zur Zersetzung von etwas Zinkäthyl in Wasser geschüttet und nach dem Zusatz von etwas Salzsäure die aufschwimmende Flüssigkeit abgehoben, entwässert und über Natrium destillirt. Sie ging grossentheils zwischen 85 und 90° über, enthielt aber noch eine kleine Menge Chlor, welche weder mit Kali noch mit Natriumäthylat völlig zu entfernen war. Die Analysen stimmten genau auf ein Gemisch einer kleinen Quantität von Methylchloracetol mit einem Kohlenwasserstoff C_7H_{16}, der isomerisch mit dem Heptylwasserstoff und dessen Constitution nach seiner Bildungsweise $= C\begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{cases}$ ist. Auch die Dampfdichte wurde annähernd gleich der des Heptylwasserstoffs gefunden.

Einwirkung von Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelwasserstoff auf Cyanäthyl und Cyanmethyl.

Von Armand Gautier.

(Compt. rend. 63, 920.)

Reines Cyanäthyl absorbirt trocknes Salzsäuregas in reichlicher Menge, aber wie es scheint, ohne sich damit zu verbinden. Selbst

beim Erhitzen der Lösung in zugeschmolzenen Röhren auf 100° verändert sie sich nur theilweise. Bei nachheriger Destillation geht die grösste Menge bei 96,7°, dem Siedepuncte des reinen Cyanäthyls, über, aber jedes Mal bleibt eine kleine Menge als syrupförmige Masse zurück. Schliesst man das mit Salzsäure gesättigte Cyanäthyl in zugeschmolzenen Gefässen ein, so bilden sich nach Verlauf eines oder mehrerer Monate (je nach der Jahreszeit) in der Flüssigkeit Krystalle, welche sich nach und nach vermehren und allmälig die ganze Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse gestehen machen. Durch Auflösen in Alkohol oder siedendem Wasser und Verdunsten im Vacuum erhält man die Substanz leicht rein. Die Analyse ergab die Formel C_3H_5N, HCl. Die Krystalle scheinen dem klinorhombischen Systeme anzugehören, sie sind sehr wenig löslich in Aether, aber leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform. Die wässrige Lösung zersetzt sich weniger bei Siedehitze als bei längerem Aufbewahren nach der Gleichung: $C_3H_5N, HCl + 2H_2O = C_3H_6O_2 + NH_4Cl$. Die Krystalle schmelzen bei 121° zu einer farblosen Flüssigkeit, aber schon bei 95° erweichen sie und wenn sie längere Zeit bei dieser Temperatur gehalten werden, verwandeln sie sich in ein öliges, angenehm ätherartig riechendes Liquidum und zugleich nimmt der Stickstoffgehalt im Rückstande zu. Stärker erhitzt zersetzen sie sich und verbrennen an der Luft fast ohne Kohleabscheidung. Werden sie nur einige Minuten bei der Temperatur ihres Schmelzpunctes gehalten, so scheinen sie schon verändert zu werden, denn es krystallisirt dann nach längerer Zeit nur ein Theil wieder. Die Krystalle sind sehr wenig hygroskopisch.

Brom- und Jodwasserstoffsäure vereinigen sich sofort mit Cyanmethyl oder Cyanäthyl, ja bei der Einwirkung von Jodwasserstoff erhitzt sich die Masse sogar so, dass man gut abkühlen muss. In allen Fällen verwandelt sich die Flüssigkeit in eine weisse, an der Luft rasch sich bräunende, sehr hygroskopische Masse. Der Verf. hat die entstehenden Producte noch nicht vollständig untersucht, aber es scheint, dass die Reaction nicht so einfach, wie bei Anwendung von Salzsäure ist, sondern sich ein Gemenge mehrerer brom- oder jodwasserstoffsaurer Salze bildet.

Chlorbor vereinigt sich sehr lebhaft mit dem Cyanäthyl zu weissen prismatischen Krystallen von der Zusammensetzung $C_3H_5N, BoCl_3$, welche beim Erhitzen ohne wesentliche Veränderung schmelzen und selbst zu einem grossen Theile unzersetzt verflüchtigt werden können. Beim raschen und starken Erhitzen entwickeln sich saure und cyanhaltige Dämpfe. Wasser zersetzt die Verbindung sofort in Cyanäthyl, Borsäure und Salzsäure. Eine ähnliche Verbindung erhält man mit Brombor. Diese beiden Verbindungen entsprechen vollständig den bereits bekannten mit PCl_3 u. s. w. Auch mit Chlor- und Bromacetyl verbindet sich das Cyanäthyl.

Ein gut getrockneter Strom von Schwefelwasserstoff scheint nicht sofort auf Cyanäthyl einzuwirken. Lässt man es aber zugleich mit einer offenen Röhre, die ein Wasserstoffpolysulfür enthält, längere Zeit

in einem zugeschmolzenen Gefässe verweilen, so bemerkt man nach 8 Tagen die Bildung kleiner, durchsichtiger, würfelförmiger, das Licht stark brechender Krystalle, welche sehr wahrscheinlich ein Sulfhydrat C_3H_5N, H_2S sind. Der Verf. hat von dieser Verbindung jedoch noch nicht eine zur vollständigen Analyse ausreichende Menge erhalten können.

Untersuchungen über das Chlorbenzyl.

Von Ch. Lauth und E. Grimaux.

(Compt. rend. 63, 918.)

Das Chlorbenzyl verwandelt sich, wenn es mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure von 27° und dem zehnfachen Gewicht Wasser eine Stunde lang auf 100° erhitzt wird, in Bittermandelöl. Gleichzeitig entsteht eine beträchtliche Quantität Benzoësäure.[1]) Die Ausbeute an Bittermandelöl ist grösser, wenn man statt der Salpetersäure salpetersaures Blei anwendet. Durch vierstündiges Erhitzen von 10 Grm. Chlorbenzyl, 14 Grm. salpetersaurem Blei und 100 Grm. Wasser in einem mit aufsteigenden Kühler verbundenen Kolben erhielten die Verf. 11 Grm. schwefligsaures Bittermandelöl-Natrium, entsprechend 6,15 Grm. Bittermandelöl, während die theoretische Menge 8,4 Grm. beträgt. Es ist gut während der Oxydation durch den Apparat einen Kohlensäurestrom zu leiten, um das Stickoxyd zu entfernen, welches sich sonst in Salpetersäure verwandeln und auf das gebildete Bittermandelöl weiter einwirken würde. Verfährt man so, so bildet sich keine Benzoësäure. — Die Verf. glauben, dass diese Methode zur fabrikmässigen Darstellung von Bittermandelöl und Benzoësäure mit Vortheil angewandt werden könne.

Essigsaures Benzyl liefert beim Behandeln mit Salpetersäure ebenfalls Bittermandelöl.

Wird Chlorbenzyl 2 Stunden mit dem 10fachen Gewicht Wasser und dem 3fachen Gewicht frisch gefällten Bleioxyds auf 100° erhitzt, so verwandelt es sich in Benzylalkohol.

Erhitzt man 1 Mol. Phenol-Kalium mit 1 Mol. Chlorbenzyl in alkoholischer Lösung 2 Stunden auf 100°, filtrirt dann vom ausgeschiedenen Chlorkalium und destillirt den Alkohol ab, so bleibt ein dickes, allmälig erstarrendes Oel, welches man durch Waschen mit Wasser, Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser reinigen kann. Diese Substanz ist *Phenol-Benzyläther* $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$. Sie krystallisirt in kleinen perlmutterartigen Schuppen, schmilzt unter 40° und bleibt lange Zeit flüssig, ist nicht unzersetzt flüchtig und riecht angenehm.

---

1) Vergl. Beilstein, diese Zeitschr. N. F. 2, 18. F.

Auf dieselbe Weise wurde das valeriansaure Benzyl dargestellt, aber dieser Aether zersetzt sich bei der Destillation.

Bei sechsstündigem Erhitzen von Chlorbenzyl mit salzaurem oder freiem Rosanilin und Alkohol in verschlossenen Gefässen bei 100° entsteht ein sehr schönes und sehr reines Violett. Das salzsaure Salz der neuen Base bildet eine amorphe, goldbraune, in Wasser unlösliche Masse. Natronlauge macht daraus die farblose, aber sich an der Luft rasch blau färbende Base frei.

Die an Chlor reicheren Producte, welche sich bei der Darstellung von Chlorbenzyl bilden, enthalten auch Chlorbenzol,[1]) denn beim Erhitzen des bei ungefähr 200° Aufgefangenen mit Bleioxyd auf 115° bildete sich Bittermandelöl.

Ueber die unterjodige Säure und ihre directen Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen.

Von E. Lippmann.

(Compt. rend. 63, 968.)

Jod wirkt bei Gegenwart von Wasser nicht auf Quecksilberoxyd ein, aber wenn man Amylen hinzubringt und umschüttelt, so verschwindet es augenblicklich unter Bildung von Jodquecksilber. Gleichzeitig entsteht unterjodige Säure, die sich direct mit dem Amylen vereinigt und damit ein Jodhydrin bildet, welches schwerer als Wasser ist, sich bei der Destillation spaltet und mit essigsaurem Silber Jodsilber, Essigsäure und das zwischen 95 und 100° siedende Amylenoxyd liefert. — Bringt man Jod, Quecksilberoxyd und Amylen in Alkohol zusammen, so verschwindet das Jod unter Bildung mehrerer Jodhydrine, die nur im luftleeren Raume destillirt werden können. Auf diese Weise wurde eine Verbindung erhalten, deren Analyse die Formel $\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\mathrm{Ꞓ_5H_{10}}\\ \mathrm{Ꞓ_5H_{10}}\end{array}\right\}\mathrm{Ɵ}\\ \mathrm{Ꞓ_2H_5}\quad\mathrm{J}\end{array}\right.$ ergab. Eine zweite Portion, welche nicht destillirt worden war, gab mit essigsaurem Silber verschiedene Producte, welche durch fractionirte Destillation getrennt werden konnten. Bei 150° destillirte ein Product über, dessen Analyse die Formel $\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\mathrm{Ꞓ_5H_{10}}\\ \mathrm{Ꞓ_5H_{10}}\end{array}\right\}\mathrm{Ɵ_2}\\ \mathrm{Ꞓ_2H_5}\quad\mathrm{Ꞓ_2H_3Ɵ}\end{array}\right.$ ergab. Das Hauptproduct siedete bei 165° und hatte die Zusammensetzung der Formel $\left\{\begin{array}{l}\mathrm{Ꞓ_5H_{10}}\\ \mathrm{Ꞓ_2H_5}\end{array}\right.\left\{\begin{array}{l}\mathrm{Ɵ_2}\\ \mathrm{Ꞓ_2H_3Ɵ}\end{array}\right.$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 150° lieferte diese letztere Verbindung Jodäthyl und Jodamyl.

---

1) Vergl. Limpricht, diese Zeitschr. N. F. 2, 281 und Neuhof, diese Zeitschr. N. F. 2, 654. F.

Beim Zusammenbringen von Jod mit Quecksilberoxyd und Alkohol bilden sich sehr langsam Jodquecksilber und jodsaures Quecksilber; nur wenn die anfänglich entstehende unterjodige Säure sofort gebunden wird, entsteht keine Jodsäure.

Löst man Jod in Chloroform bei Gegenwart von Quecksilberoxyd und Amylen, so bildet sich ein Additionsproduct der unterjodigen Säure mit dem letzteren Körper. Dieses Product ist ein sehr schweres Oel, welches sich schon unter 100° zersetzt und mit essigsaurem Silber ein bei 130° siedendes Acetat liefert, welches wahrscheinlich ein Derivat des Amyl- oder Diamylglycerins ist. Der Verf. ist damit beschäftigt, diese Verbindung vollständig zu reinigen und dieselbe Methode bei anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu versuchen.

Ueber die vom Steinkohlentheer derivirenden Farbstoffe.

Von G. de Laire, Ch. Girard und P. Chapoteaut.

(Compt. rend. 63, 964.)

Die Verf. haben früher (diese Zeitschr. N. F. 2, 438) gefunden, dass das Diphenylamin durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Anilin entstehe. Es ist dies eine allgemeine Reaction, nach der man überhaupt aus den primären Monaminen die secundären, ja selbst die tertiären erhalten kann. Es wurden so das Diäthylamin aus Aethylamin, das Aethyl- und Methylanilin aus Anilin mit salzsaurem Aethyl- und Methylamin dargestellt. Es ist bekannt, dass bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Ammoniak immer neben Aethylamin auch Di- und Triäthylamin entsteht. Die Bildung der letzteren Basen rührt offenbar zum Theil von der Einwirkung des Aethylamins auf das jodwasserstoffsaure Salz derselben Base her. — Hofmann hat gefunden, dass das Diphenylamin beim Erhitzen mit Oxydationsmitteln einen Farbstoff liefere. Ebenso verhalten sich das Phenyltolylamin und das Ditolylamin. — Bei der fabrikmässigen Darstellung des Rosanilins erhält man durch Destillation ungefähr 40 Proc. des Anilins, gemischt mit etwas Toluidin, unverändert wieder, aber, wenn man auch diese Menge, welche sich der Reaction entzogen hat, in Abzug bringt, beträgt doch die Quantität des gebildeten Rosanilins nur die Hälfte des Gewichtes von dem wirklich angegriffenen Anilin und Toluidin. Stets bilden sich Nebenproducte, welche bei der Abscheidung des Rosanilins zurückbleiben und welche eine harzähnliche, mit basischen Eigenschaften begabte Masse bilden, deren Farbe zwischen violett und fahlgelb schwankt. Diese Masse ist ein Gemenge mehrerer Körper, deren Eigenschaften aber so ähnlich sind, dass man sie nicht von einander

trennen kann.[1]) Um dieselben näher zu studiren, haben die Verf. versucht, sie einzeln darzustellen. Die Resultate dieser Versuche stellen sie, ohne näher auf das Detail einzugehen, in folgenden Sätzen zusammen:

1. Drei Molecüle reines Toluidin geben beim Behandeln mit irgend einem Wasserstoff entziehenden Körper eine gelbfärbende Base, die zum Toluidin in demselben Verhältnisse steht, wie das Rosanilin zu einem bestimmten Gemisch von Toluidin und Anilin:

$$3(C_7H_7, H_2N) = (C_7H_7)_3N_3 + 6H.$$

2. Drei Molecüle reines Anilin geben bei gleicher Behandlung eine violett färbende Base[2]):

$$3(C_6H_5, H_2N) = (C_6H_5)_3N_3 + 6H.$$

3. Diese neue Basen, welche die Verf. *Chrysotoluidin* und *Violanilin* nennen, sind fähig 3 Atome Wasserstoff gegen 3 Atome Tolyl, Phenyl, Aethyl u. s. w. auszutauschen und liefern so neue Farbstoffe, welche zu ihnen in derselben Beziehung stehen, wie die Aethyl-, Phenyl- oder Tolylsubstitutionsproducte des Rosanilins zum Rosanilin:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}\right\} N_3 + 3 \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_7H_6, C_7H_7 \\ C_7H_6, C_7H_7 \\ C_7H_6, C_7H_7 \end{matrix}\right\} N_3 + 3NH_3$$

4. Behandelt man secundäre Monamine, wie: Diphenylamin, Ditolylamin, Methylanilin, Aethylanilin, Phenyltolylamin, Methyltoluidin, Aethyltoluidin mit einem Wasserstoff entziehenden Körper, so liefern 3 Mol. dieser Basen unter Verlust von 6 Wasserstoffatomen direct die substituirten Triamine des Rosanilins, Chrysotoluidins oder Violanilins.

$$3\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_7H_6, C_7H_7 \\ C_7H_6, C_7H_7 \\ C_7H_6, C_7H_7 \end{matrix}\right\} N_3 + 6H.$$

Die Versuche, welche die Verf. ausführten, bilden 3 parallele Reihen von Reactionen, welche sowohl in Betreff der Resultate als auch der Art, wie sie verliefen, einander völlig ähnlich waren, nämlich 1. Einwirkung eines oxydirenden Körpers auf ein primäres Monamin, 2. Einwirkung desselben oxydirenden Körpers auf das entsprechende secundäre Monamin und 3. Einwirkung des primären Monamins auf das sich davon ableitende Triamin.

1) Von Nicholson und Hofmann (Compt. rend. 55, 817; diese Zeitschr. 1863, 33) ist indess aus diesen Rückständen das Chrysanilin $C_{20}H_{17}N_3$ in reinem Zustande abgeschieden und näher studirt worden. F.

2) Vergl. Städeler, diese Zeitschr. N. F. 1, 700. F.

Neue Bildungsweisen von niedrigen Sulphiden des Kohlenstoffs.

Von O. Loew.

Nicht nur durch Reduction des Kohlenbisulphids mit Natriumamalgam, sondern auch auf eine gänzlich davon verschiedene Art erhielt ich Verbindungen von Kohlenstoff mit Schwefel, welche die Lücken, die bis jetzt bestanden, auszufüllen haben.

Wenn man Essigsäure mit Phosphorpersulphid (1 bis 2 Aeq.) in einer Retorte mit aufsteigendem Halse und Kühlrohr im Oelbade auf 140° erhitzt und längere Zeit auf dieser Temperatur erhält, die Thiacetsäure abdestillirt, so erhält man einen rothen zähen Rückstand, der mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge anhaltend behandelt wird. Das Ungelöste wird getrocknet, zerrieben, mit Kohlenbisulphid bei 120° C. in Röhren extrahirt und das Filtrat verdampft. Der Verdampfungsrückstand besitzt alle Eigenschaften des von mir beschriebenen Wasserstoffkohlensesquisulphids; er enthält aber noch eine geringe Menge Verunreinigung. Der in Kohlenbisulphid unlöslich gebliebene Körper entspricht nahe der Formel C_4S; 0,380 Grm. gaben 1,1207 Baryumsulphat, entsprechend = 40,52 Proc. S, verlangt: 40,00 Proc. S. — Dieser Körper ist in concentrirter Schwefelsäure beim schwachen Erwärmen mit rother Farbe löslich, Salpetersäure wirkt beim Erwärmen heftig darauf ein. Beim Erhitzen für sich in einem Röhrchen giebt er Schwefeldampf und Kohle.

Die niedrigen Sulphide des Kohlenstoffs sind wie ihre Verbindungen sämmtlich amorph und werden durch Phosphorpersulphid aus vielen organischen Körpern erzeugt, z. B. aus Monochloressigsäure, Oxaläther u. s. w. Die Bildung ist dadurch zu erklären, dass das Carbonyl der Verbindungen zunächst in Sulphocarbonyl [CS] sich umwandelt, welches sich von den Kohlenwasserstoffradicalen abspaltet und die Grundlage der neuen Kohlensulphide wird.

Ueber die Bromverbindungen der Nitrile.

Von C. Engler.

(Habilitationsschrift: De nonnullis recentioribus typi ammoniaci conjunctionibus. Halle 1866.)

Verf. hat seine Versuche über die Einwirkung von Brom auf Nitrile (diese Zeitschr. N. F. 1, 314) fortgesetzt. 10 Thle. Propionitril — bereitet aus Cyankalium und ätherschwefelsaurem Kalium — wurden mit 1 Thl. Brom im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade erhitzt, bis die Bromdämpfe verschwunden sind, was meist in etwa einer Stunde geschieht. Dann wurde allmälig soviel Brom zugesetzt, dass auf 1 Molecül Propionitril nahezu 1 Molecül Brom kommt; das Brom ver-

bindet sich, nachdem einmal der Process eingeleitet, ohne dass man weiter zu erwärmen braucht. Es entsteht ein festes, theilweise krystallinisches Product, Bromwasserstoff entwickelt sich in der Regel nicht. Wird nur etwa die Hälfte der erforderlichen Menge Brom angewendet, so krystallisirt die Verbindung beim Erkalten aus dem überschüssigen Propionitril. Die Bromverbindung des Propionitrils $NC_3H_5Br_2$ [1]) schmilzt bei 64°, fängt bei 72° an zu sternförmig krystallinischen Krusten zu sublimiren, wobei ein kleiner Theil zersetzt wird. An der Luft zieht sie ausserordentlich leicht Wasser an und entwickelt Bromwasserstoff; letzterem Umstande ist es zuzuschreiben, dass die Analysen einen etwas zu hohen Wasserstoffgehalt ergaben. — Butyronitril — dargestellt aus Butyramid durch Phosphorsäureanhydrid — liefert bei Einwirkung von Brom ein ganz ähnliches Product, offenbar $NC_4H_7Br_2$; dasselbe ist noch nicht analysirt, aber die gleich zu erwähnende Zersetzung desselben durch Wasser bestätigt obige Formel.

Verf. hat bereits früher (1, 314) mitgetheilt, dass bei Einwirkung von Wasser auf die Bromverbindung des Acetonitrils neben Bromammonium und Bromwasserstoff ein krystallinischer Körper entsteht. Zur Darstellung dieses, früher nicht ganz rein erhaltenen Körpers löst Verf. das Product der Einwirkung von 3 Thln. Brom auf 1 Thl. Acetonitril in wenig Alkohol und setzt dann Wasser zu bis zur bleibenden Trübung. Es scheiden sich bald lange, nadelförmige Krystalle ab, welche mit Wasser gewaschen, über Phosphorsäure getrocknet und dann analysirt wurden. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $NC_4H_5Br_2O_2$; Verf. betrachtet den Körper als Di-monobromacetamid $NH(C_2H_2BrO)_2$, entstehend nach der Gleichung:

$$2NC_2H_3Br_2 + 2H_2O = NH(C_2H_2BrO)_2 + NH_4Br + HBr.$$

Die Verbindung schmilzt bei 98°, zersetzt sich bei 130°. Die alkoholische Lösung wird durch eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silber nicht gefällt.

In entsprechender Weise wirkt Wasser auf die Bromverbindungen des Propionitrils und Butyronitrils:

$$2NC_3H_5Br_2 + 2H_2O = \underset{\text{Di-monobrompropionamid.}}{NC_6H_9Br_2O_2} + NH_4Br + HBr$$

$$2NC_4H_7Br_2 + 2H_2O = \underset{\text{Di-monobrombutyramid.}}{NC_8H_{13}Br_2O_2} + NH_4Br + HBr$$

Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man das Product der Einwirkung eines Moleculs Brom auf ein Molecül des entsprechenden Nitrils mit Wasser, filtrirt heiss und krystallisirt die beim Erkalten auskrystallisirende Verbindung aus Alkohol um. Beim Kochen des

1) C = 12; O = 16.

Propionitrilbromürs mit Wasser wurde die Entwicklung eines die Augen heftig angreifenden Gases beobachtet. — Das Di-monobrompropionamid wird bei 148° weich und beginnt bei 152° zu schmelzen,[1]) bildet weisse, wie es scheint klinorhombische nadelförmige Krystalle, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, fast nicht in kaltem, leichter in heissem Wasser. Bei längerem Kochen mit Wasser wird es zersetzt; die alkoholische Lösung wird nicht gefällt durch eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silber.

Das Di-monobrombutyramid gleicht der vorigen Verbindung; beide Körper sind analysirt.

Wird Di-monobrompropionamid mit wässriger, mässig concentrirter Kalilauge erwärmt, so entwickelt sich Ammoniak, es entsteht Bromkalium und das Kaliumsalz einer andern Säure. Letzteres konnte nicht krystallisirt erhalten werden, wurde daher in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Aether geschüttelt, und der Aether auf dem Wasserbade verdunstet. Er hinterliess die Säure als syrupartige Flüssigkeit. Das Calcium-, Baryum-, Zink- und Cadmiumsalz konnten nicht krystallisirt erhalten werden. Das Silbersalz, bereitet durch Auflösen von kohlensaurem Silber in der Säure, ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, noch leichter in heissem Wasser, krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in nadelförmigen, warzenförmig vereinigten Krystallen, schwärzt sich sehr leicht am Lichte. Aus den Analysen ergiebt sich die Formel $C_5H_9AgO_3$.

Verf. ist der Ansicht, dass die Entstehung der gebromten Diamide für die durch directe Vereinigung von Brom mit Nitrilen entstehenden Verbindungen die allgemeine Formel:

$$NC_nH_{2n-2}Br.HBr$$

wahrscheinlicher mache als die Formel:

$$NC_nH_{2n-1}Br_2.$$

Ueber das Di-monochlorallylamin.

Von C. Engler.

(Habilitationsschrift: De nonnullis recentioribus typi ammoniaci conjunctionibus. Halle 1866.)

Das Di-monochlorallylamin $NC_6H_9Cl_2 = NH(C_3H_4Cl)_2$ entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Trichlorhydrin:

$$2C_3H_5Cl_3 + 5NH_3 = NH(C_3H_4Cl)_2 + 4NH_4Cl.$$

Trichlorhydrin stellt der Verf. nach der Methode von Carius dar, indem er zuerst durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Glycerin

1) So verstehe ich den Satz „ad 148° liquefit et ad 152° dissolvi incipit.“ L.

Dichlorhydrin gewinnt und dieses dann mit Chlorphosphor behandelt. Das Gemisch von Glycerin und Chlorschwefel muss öfters stark umgeschüttelt werden, weil beide Körper sich gegenseitig nicht lösen. — Ein Gemisch von 1 Vol. Trichlorhydrin (Siedep. 158°) und 7—8 Vol. Alkohol wurde mit Ammoniak gesättigt, die Mischung in zugeschmolzenen Röhren 3—4 Tage lang auf 130—140° erhitzt. Es bildet sich viel Salmiak und salzsaures Di-monochlorallylamin, von Salmiak zu trennen durch Behandlung mit absolutem Alkohol, in welchem dasselbe leicht löslich ist. Die daraus durch Aetzkali abgeschiedene Base ist eine schwere, ölige Flüssigkeit, nur unter theilweiser Zersetzung destillirbar, weshalb der Siedepunct nicht genau bestimmt werden konnte. Die zu den mit der Formel gut übereinstimmenden Analysen verwendete Probe destillirte zwischen 185 und 195°, das meiste bei 194°. Die Base ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig, riecht wie die meisten flüchtigen Stickstoffbasen, löst sich mit alkalischer Reaction in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, sinkt im Wasser unter und löst sich in demselben nur wenig; die Lösung fällt indessen Kupfer- und Silbersalze.

Das salzsaure, schwefelsaure und oxalsaure Salz krystallisiren schwierig, sind zerfliesslich. Analysirt ist das salzsaure Salz $NH(C_3H_4Cl)_2.HCl$; dasselbe bildet nadelförmige Krystalle, löslich in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol, schmilzt beim Erhitzen im Wasserbade. — Die Lösung desselben in Aetheralkohol giebt mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid einen schön gelben Niederschlag, der, bei 100—103° getrocknet, die Zusammensetzung $2[NH(C_3H_4Cl)_2.HCl]PtCl_4$ zeigt. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, zersetzt sich beim Erwärmen seiner weingeistigen Lösung.

Verf. hat ferner Di-monochlorallylamin mit einem grossen Ueberschusse von Jodäthyl etwa 10 Stunden lang im Wasserbade in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Aus der gebildeten Jodverbindung wurde durch Aetzkali Di-monochlorallyl-äthylamin $N(C_3H_4Cl)_2C_2H_5$ abgeschieden und analysirt. Dasselbe gleicht sehr dem Di-monochlorallylamin, ist ölförmig, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht mit alkalischer Reaction löslich, siedet unter theilweiser Zersetzung etwas über 200°. — Die Salze sind zerfliesslich, analysirt wurde das salzsaure Salz $N(C_3H_4Cl)_2.C_2H_5.HCl$, das, wie das salzsaure Di-monochlorallylamin in Nadeln krystallisirt, in Wasser und Alkohol aber weniger leicht löslich ist.

Eine dem Di-monochlorallylamin entsprechende Bromverbindung $NH(C_3H_4Br)_2$ ist von Simpson dargestellt durch Einwirkung von Ammoniak auf dreifach Bromallyl (Ann. Ch. Pharm. 109, 362). Simpson nennt dieselbe Dibromallylamin, richtiger würde der Name Dimonobromallylamin sein.

Ueber das Selenbromid.

Von R. Schneider.

(Pogg. Ann. 129, 450.)

Bringt man zu gröblich gepulvertem in einer mit Glasstöpsel verschliessbaren Flasche befindlichem Selen allmälig Brom in kleinen Portionen, so bildet sich zuerst das bekannte flüssige Selenbromür $SeBr$. Diese Verbindung nimmt begierig noch ferner zugesetztes Brom auf. Durch Umrühren und Zerreiben der Masse in der Flasche ohne Luftzutritt (am besten geschieht das durch einen Glasstab, der von einem durchbohrten Kautschukstöpsel getragen wird) erreicht man leicht eine vollständige Homogenität der allmälig fest werdenden Verbindungen. Wenn zuletzt die Luft in der Flasche dauernd von Brom gefärbt ist, ist die Reaction beendet und man entfernt den Bromüberschuss am besten durch einen trocknen Luftstrom. Die hier entstehende Combination von Selen und Brom bildet ein rothbraunes trocknes Pulver von der Zusammensetzung: $SeBr_4$ (berechnet 19,90 Se und 80,10 Br, gefunden 19,23 Se und 79,46 Br). 1 At. Selen verbindet sich aber im Maximum mit 4 At. Brom zu Selenbromid, ein dargebotener Ueberschuss von Brom wird nicht aufgenommen, eine Thatsache, die mit der Angabe von Serulla, wonach eine Combination von der Formel $SeBr_5$ existiren soll, im Widerspruche steht.

Bringt man Selen in einen grossen Ueberschuss von Brom, so verbinden sich beide Elemente mit heftiger Reaction. Das hier entstehende Bromid saugt einen Theil des überschüssigen Broms auf und gesteht damit zu einer rostfarbenen krystallinischen Masse. Durch Pressen zwischen Fliesspapier und kurze Einwirkung der Luft wird das überschüssige Brom leicht entfernt und das zurückbleibende hellbraune Pulver ist Selenbromid $SeBr_4$ (gefunden 19,54 Se und 80,36 Br).

Erhitzt man Selenbromid längere Zeit auf 75—80°, so erleidet es eine partielle Zersetzung, freies Brom tritt auf. Zugleich setzt sich an der oberen Wölbung der Retorte ein Sublimat ab. Die Hauptmenge desselben besteht aus schwarzen, braundurchscheinenden Blättchen; diese sind bedeckt von dunkelorangerothen Krystallen und endlich setzen sich in dem hinteren Theil des Retortenhalses zarte federförmige Krystalle von dunkelgelber Farbe. Die schwarzen Blättchen bestehen wesentlich aus Selenbromid, enthalten aber einige Procent Selenbromür. Man erkennt die Anwesenheit dieser niederen Bromstufe daran, dass die schwarzen Blättchen, mit Wasser behandelt, Selen abscheiden. Selenbromür setzt sich bekanntlich mit Wasser um nach der Gleichung: $4SeBr + 2H_2O = 4HBr + SeO_2 + 3Se$, dagegen giebt Selenbromid mit Wasser eine farblose Flüssigkeit nach der Gleichung: $SeBr_4 + 2H_2O = 4HBr + SeO_2$.

Die dunkelorangerothen Krystalle, welche die schwarzen Blättchen bedecken, sind ganz reines Selenbromid. Endlich die dunkelgelben

zarten Krystalle zeigten eine Zusammensetzung, der die Formel $SeBr_5$ nahezu entsprach. Zu geringe Mengen von Material erlaubten dem Verf. nicht, diesen Körper näher zu studiren.

Setzt man Brom zu einer Lösung von Selenbromür in Schwefelkohlenstoff, so scheidet sich ein gelbes Pulver ab von der Farbe des frisch gefällten Quecksilberoxyds. Den sehr fest haftenden Schwefelkohlenstoff entfernt man, indem man das Präparat einige Zeit über Natronkalk stehen lässt; zu langes Stehen über Natronkalk führt einen Verlust von Brom herbei. Gerade wie eine Lösung von Selenbromür in Schwefelkohlenstoff verhalten sich die Lösungen in Chloroform oder Bromäthyl. Der hier entstehende Niederschlag ist auch Selenbromid.

Deutliche Krystalle von Selenbromid erhält man, wenn man das nach einer der angegebenen Methoden dargestellte rohe Product mit Schwefelkohlenstoff übergiesst, in dem man etwas Brom aufgelöst hat. Lässt man das Gemisch längere Zeit unter öfterem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche stehen, so wird das zuerst rostbraune Pulver lebhaft orangeroth gefärbt und zeigt sich unter dem Mikroskope als aus kleinen sechsseitigen, wahrscheinlich rhombischen Prismen bestehend. Diese Krystalle gaben bei der Analyse 19,70 Proc. Se und 80,05 Proc. Br.

Das Selenbromid ist schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig, es riecht unangenehm wie Chlorschwefel. An feuchter Luft zieht es Wasser an, giebt aber zugleich Brom ab und hinterlässt Selenbromür in feuchtem Zustande. — In wenig Wasser löst sich Selenbromid, scheinbar ohne Zersetzung, mit gelber Farbe auf, von viel Wasser wird es sofort zersetzt. — In Salzsäure löst es sich auf mit brauner Farbe. Beim Verdampfen dieser Lösung über Natronkalk bleibt Selenbromür zurück. — In Weingeist löst sich das Selenbromid unter Zersetzung, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Bromäthyl ohne Zersetzung mit brauner Farbe.

Ein Gemisch aus gleichen Molecülen Selenbromid und fester seleniger Säure schmilzt zu einer braunen Masse, die beim Erkalten zu Nadeln erstarrt. Ihre Entstehung macht es wahrscheinlich, dass diese nadelförmigen Krystalle die Zusammensetzung $SeBr_2\Theta$ haben, so wären sie dann ganz dem von **Weber** beschriebenen Selenacichlorid analog.

Bringt man Selen und Brom in dem Verhältnisse zu einander, dass sie die Verbindung $SeBr_2$ bilden könnten, so entsteht ein Gemisch von Selenbromür und Selenbromid ($2SeBr + SeBr_4$), die Verbindung $SeBr_2$ scheint aber nicht zu existiren.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Propionsäure. Von H. L. Buff. — **Friedel** und **Machuca** haben Milchsäure aus Brompropionsäure dargestellt (Ann. Ch. Pharm. 120, 285); sie fanden das Zinksalz derselben dem Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure entsprechend zusammengesetzt, das von ihnen erhaltene Kalksalz aber zeigte den Krystallwassergehalt des fleischmilchsauren Kalks, und ebenso das Kupfersalz wenigstens annähernd

den des fleischmilchsauren Kupfers.[1]) Verf. hat das Zinksalz und Kalksalz der aus Brompropionsäure dargestellten Milchsäure untersucht, und beide in Zusammensetzung und Eigenschaften den Salzen der gewöhnlichen Milchsäure entsprechend gefunden.

Prof. v. Seebach hat das Zinksalz einer mikroskopischen Untersuchung unterworfen. Die dem rhombischen Systeme angehörigen Krystalle zeigen ein Doma, das Makropinakoid und das Mikropinakoid. Die beiden Pinakoiden halten sich nahezu das Gleichgewicht, bilden scheinbar tetragonale Prismen. Der Winkel zwischen der einen Domafläche und der entsprechenden Pinakoidfläche wurde im Mittel zu 107,19°, der Winkel beider Domaflächen daher zu 145,22° bestimmt.[2])

Verf. macht noch die vorläufige Mittheilung, dass er und R. Kemper über Bildung der Fleischmilchsäure nach nachstehenden Gleichungen berichten werden:

$$\underset{\text{Cyanessigsäure}}{NC - CH_2 - CO_2H} + 2H_2 = \underset{\text{Alanin der Fleischmilchsäure}}{H_2N - CH_2 - CH_2 - CO_2H}$$

$$\underset{\text{Alanin der Fleischmilchsäure}}{H_2N - CH_2 - CH_2 - CO_2H} + NO_2H = \underset{\text{Fleischmilchsäure}}{HO - CH_2 - CH_2 - CO_2H} + H_2O + N_2$$

(Ann. Ch. Pharm. 140, 156.)

Verfahren zur Bleiweissfabrication. Von Peter Spence. Bleioxyd und kohlensaures Blei sind in Aetznatron löslich, in kohlensaurem Natrium aber unlöslich. Der Verf. benutzt diese Thatsache zur Darstellung von Bleiweiss direct aus den Bleierzen. Enthalten die Mineralien Bleioxyd oder kohlensaures Blei, so werden sie unmittelbar, sonst nach vorhergegangenem Rösten mit Aetznatron digerirt. Der ganze Bleigehalt geht in Lösung, durch Einleiten von Kohlensäure in diese Lösung bekommt man direct Bleiweiss und zwar von Eisen, Zink, Kupfer u. s. w. vollständig frei.

(Dingl. J. 182, 225, aus dem Mechanics Magazine, Sept. 1866, 144.)

Beitrag zur chemischen Kenntniss der Rinde von Rhamnus frangula. Von M. Kubly. Der Verf unterscheidet in der Rinde von Rhamnus frangula das „wirksame Princip" und einen glucosidartigen Körper, das Avornin. Das erstere vollständig zu isoliren ist dem Verf. nicht gelungen; indess ist es ein stickstoff- und schwefelhaltiges, der Cathartinsäure „überraschend ähnliches" Glucosid, welches in der Rinde frei oder als saures Salz enthalten zu sein scheint. Man erhält dasselbe, doch nicht rein, indem man die zerschnittene Rinde mit Wasser im Wasserbade 3/4 Stunden digerirt, die Masse auspresst, die Colatur im Vacuumapparat zur Syrupsconsistenz abdampft, nach dem Erkalten mit einem gleichen Vol. Alkohol von 94° Tr. versetzt, den nach längerem Stehen entstandenen Niederschlag abfiltrirt, und das Filtrat so lange mit absolutem Alkohol versetzt als noch ein Niederschlag entsteht; dieser enthält das wirksame Princip, verunreinigt durch das Avornin. Die grössere Menge des letzteren war jedoch in dem

---

1) Friedel und Machuca fanden in ihrem Kupfersalz 10 Proc. Krystallwasser, übereinstimmend mit den Angaben verschiedener Lehrbücher über den Wassergehalt des fleischmilchsauren Kupfers. Engelhardt, auf dessen Analysen sich obige Angaben stützen, fand indessen nur 8,96 und 9,58 Proc. (Ann. Ch. Pharm. 65, 366); und zwar 8,96 Proc. in einem Salz, dessen Kupfergehalt bei 100° genau der Formel des wasserfreien Salzes entsprach. Gerhardt (I, 694) citirt falsch, dass Engelhardt's Kupferbestimmung sich auf das Salz beziehe, welches 9,58 Proc. Wasser enthielt. Vergl. auch diese Zeitschr. 2, 449 die Anmerkung. L.

2) Frühere Angaben über die Krystallform des milchsauren Zinks siehe Ann. Ch. Pharm. 61, 332; ferner Schabus, Bestimmung der Krystallgestalt in chemischen Laboratorien erzeugter Producte, Wien, 1855.

Filtrat des letzteren Niederschlags enthalten; es wurde daraus auf folgende Weise gewonnen. Die Flüssigkeit wurde so lange mit Aether versetzt als noch eine Trübung entstand, die Flüssigkeit vom Niederschlage abgegossen, der grösste Theil des Aethers und Alkohols abdestillirt, dann im Wasserbade weiter eingedampft und der Rückstand so lange mit kaltem destillirtem Wasser digerirt, bis dieses sich nicht mehr färbte. Der Rückstand wurde sodann in Alkohol von 50° Tr. gelöst und aus der Lösung das Avornin in gelbbraunen Flocken niedergeschlagen. Das Avornin schmilzt bei etwa 175°; es ist leicht löslich in absolutem Alkohol, schwer löslich in Aether, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser erweicht es und färbt dasselbe gelb. Das Avornin $C_{16}H_9O_8$ ist eine schwache Säure und zersetzt sich durch Salzsäure in Zucker und Avorninsäure ($C_{22}H_9O_8$). Zur Darstellung der letzteren löst man das Avornin in Alkohol, setzt 1/3 Vol. Salzsäure von 1,16 sp. Gew. hinzu, kocht einmal auf und fällt die Säure mit Wasser als gelben flockigen Niederschlag. Derselbe wird im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und mit Aether behandelt, welcher die Avorninsäure auszieht, aber einen harzartigen, nicht näher untersuchten Stoff zurücklässt. Die Avorninsäure schmilzt bei 268° und krystallisirt aus der ätherischen Lösung in morgenrothen Nadeln.

(Pharm. Zeitschr. f. Russland, Juli 1866.)

Ueber das Vorkommen von Indium im Wolfram. Von Hoppe-Seyler. Verf. fand sowohl in einem Wolframerz von unbekanntem Fundort, als in einem solchen von Zinnwald Indium, aus ersterem erhielt er nach einer vorläufigen Bestimmung 0,0228 Proc. Indiumoxyd. Der Wolfram enthielt etwas Zink, aber keinen Schwefel, war also nicht mit Blende verunreinigt. Zur Darstellung kann derselbe entweder durch Salzsäure und Salpetersäure, oder nach Scheibler's Verfahren durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen werden, indem nach einem Versuche auch letzteres Verfahren keinen merklichen Verlust an Indium herbeiführt. Von den übrigen, im Wolfram enthaltenen Metalloxyden wird das Indium in bekannter Weise getrennt. (Ann. Ch. Pharm. 140, 247.)

Ueber die Darstellung des Hämin aus dem Blute und den qualitativen Nachweis kleiner Blutmengen. Von Dr. Iwan Gwosden. Um die Krystalle aus der Wittich'schen Lösung in grösserer Menge zu erhalten, empfiehlt sich folgendes Verfahren. Defibrinirtes, bei gewöhnlicher Wärme getrocknetes Blut oder zerschnittener und getrockneter Blutkuchen wird fein gepulvert und durch ein Pulversieb geschlagen. Fünf Theile gepulverten Blutes werden mit einem Theile reinen $KOCO_2$ nochmals fein zerrieben. Die getrocknete Masse mit 93- bis 94proc. Alkohol übergossen und damit bei einer Temperatur zwischen 40—45° unter öfterem Umschütteln digerirt. Wenn die entstandene dunkelgranatrothe Lösung sich nicht mehr stärker färbt, wurde sie filtrirt, der Rückstand wieder mit Alkohol erhitzt u. s. w. Die erhaltenen Mengen wurden gereinigt. Diese Lösung stimmt in ihren Eigenschaften mit der von v. Wittich aus feuchtem Blute dargestellten überein. Im Spectroskop zeigte sie einen Absorptionsstreifen zwischen C. und D. Fraunhofer. Wird diese Lösung mit etwas mehr als demselben Vol. destillirten Wassers verdünnt und dem Gemisch vorsichtig Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction zugesetzt, so trübt es sich und nach einigem Stehen sammelt sich der Farbstoff in amorphen braunen Flocken, die in der klaren und entfärbten Flüssigkeit zu Boden sinken. Dieser Niederschlag giebt, abfiltrirt und getrocknet (100°), ein sehr gutes Material für Darstellung der Krystalle. Der Niederschlag wird mit 1/2facher Menge NaCl (weniger gut CaCl) und 20—30facher Menge Eisessig gerieben. Das Gemisch dann in einem Becherglase auf 60° erhitzt, nachdem sich auf dem Boden die blauschillernde Krystallmasse abgesetzt, erwärmt man bis 100°. Nach dem Erkalten findet sich eine schwach braun gefärbte

Flüssigkeit über den Krystallen, die man nicht mit Wasser verdünnen darf, da sich sonst Oel niederschlägt. Die Krystalle müssen endlich zwischen Filtrirpapier schwach ausgepresst werden.

Zur Bluterkennung kann man folgende Beobachtungen verwerthen. Jede kleine Menge von dem noch feuchten amorphen Niederschlage aus der Wittich'schen Lösung krystallisirt vollständig sofort, wenn man sie unter Zusatz von wenig NaCl mit Eisessig auf einem Objectträger erhitzt oder die alkoholische Lösung eintrocknen lässt und mit Eisessig erhitzt.

(Akad. z. Wien. 53, 683 [1866].)

Ueber Curarin. Von Dragendorff. Der Verf. bestätigt die Versuche von Preyer (d. Z. N. F. 1, 381) und schlägt eine Aenderung in der Darstellung des Curarins vor um die mögliche Zersetzung des molybdänphosphorsauren Niederschlages zu vermeiden. Die von Strychnin befreite alkalische Flüssigkeit wurde unter Zusatz von Glaspulver zur Trockne gebracht, der Rückstand gepulvert und mit Alkohol von 95 Proc. Tr. ausgezogen. Aus dem alkoholischen Auszug, nachdem dieser mit Glaspulver versetzt und zur Trockne gebracht worden war, versuchte der Verf. das Curarin mit Chloroform vergeblich vollständig auszuziehen. Daher wurde er noch einmal in Wasser gelöst, das Wasser verdunstet und mit Weingeist das Alkaloid ausgezogen, aus diesem wurde das Curarin als blassgelber Rückstand erhalten. Das Berberin und Narcein theilt die Eigenschaft des Curarins weder aus saurer noch alkalischer Lösung in Benzin überzugehen.

(Pharm. Zeitschr. f. Russland. 1866, 158.)

Ueber das Vorkommen der Chinasäure in Galium Mollugo. Von Franz Oehren. Die frische Pflanze ohne die Wurzel wurde zerkleinert und mit Wasser unter Zusatz von Aetzkalk ausgekocht, die Lösung abfiltrirt und eingedampft. Die in der Lösung enthaltenen Säuren, Chinasäure, Rubichlorsäure nebst etwas Citronensäure, wurden, nach Entfernung der Citronensäure durch Bleizucker, durch fractionirte Fällung mittelst Bleiessig und Ammoniak zu trennen versucht, was indess nicht gelang. Es wurde daher zur Reindarstellung der Chinasäure auf folgende Weise verfahren. Der Extract wurde mit Bleizuckerlösung versetzt, vom Niederschlage abfiltrirt, das Filtrat mit Bleiessig und Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde mit Schwefelsäure zersetzt, die überschüssige Schwefelsäure durch kohlensaures Blei und etwa gelöstes Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die erhaltene saure Flüssigkeit wurde zur Zerstörung der Rubichlorsäure mit Salzsäure behandelt, das gebildete Chlorrubin abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, und durch Kochen mit Aetzkalk, Entfernen des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure, das Kalksalz gewonnen. Trotz mehrfacher Versuche konnte der Verf. dasselbe nicht krystallisirt erhalten. — Zur Aequivalentbestimmung der Chinasäure wurden Kupfer- und Silbersalz benutzt; beide sind amorph. — Bemerkenswerth ist, dass in dem Extracte die Chinasäure durch die bekannten Reactionen mit Schwefelsäure und Braunstein, sowie mit Ammoniak, erst mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, nachdem die Rubichlorsäure durch Salzsäure entfernt war.

Auf die Bildung von Hippursäure im Organismus hat die Anwesenheit von Rubichlorsäure neben Chinasäure keinen Einfluss, wie der Verf. durch Versuche beweist.

Der Verf. glaubt, dass die Chinasäure in allen Pflanzen der Ordnung Rubeaceae sich finde und dass, da besonders die Galium-Arten allgemein verbreitete Futterkräuter sind, sie die Ursache des Vorkommens der Hippursäure im Harne der Pflanzenfresser sei. (Vergl. Meissner u. Shepard d. Z. N. F. 3, 2.) (Pharm. Zeitschr. f. Russland, Sept. 1866.)

Beiträge zur Kenntniss der Diffusionserscheinungen. Von F. Hoppe-Seyler. Verf. hat Versuche angestellt über die Diffusion von Rohrzucker, Traubenzucker, Albumin und Gummi in Wasser. Eine Lösung dieser Körper wurde in einem Glasgefässe mit planparallelen Wänden unter eine Wasserschicht gebracht, mit möglichst sorgfältiger Vermeidung einer Vermischung. Die fortschreitende Diffusion wurde durch Messung des Gehaltes verschiedener Schichten an oben genannten Körpern vermittelst eines Mitscherlich'schen oder Ventzke'schen Polarisationsapparates bestimmt. Nur für Rohrzucker und Traubenzucker sind eigentliche Versuchsreihen ausgeführt, für Gummi und Albumin wurde nur eine äusserst langsame Diffusion constatirt. Die hauptsächlichsten Resultate seiner Versuche fasst Verf. in folgende Sätze zusammen:

1. Die Geschwindigkeit der Diffusionsbewegung, welche ein Körper in einer Flüssigkeit zeigt, ist, abgesehen von seiner chemischen Affinität und der Cohäsion seiner Theilchen, fast allein abhängig von dem Unterschiede der Zusammensetzung zunächst an einander gränzender Flüssigkeitsschichten. Fernwirkung und Massenwirkung sind bei der Diffussion so wenig als bei chemischen Processen bemerkbar.

2. Wegen der schnellen Abnahme der Geschwindigkeit dieser Bewegung kann eine Ausgleichung in der Zusammensetzung zweier diffusibler, über einander gelagerter Flüssigkeitsschichten, wenn die Höhe jeder dieser Schichten 1 bis 1½ Decimeter beträgt, nur innerhalb mehrerer Monate oder selbst Jahre erreicht werden. Für die Zucker kann dies nach des Verf.s Versuchen nicht zweifelhaft sein, die Diffussion von Salzen in Flüssigkeiten wird zum Theil wohl wesentlich schneller sein.

3. Das Vordringen der Zuckertheilchen bei ihrer Diffusion in Wasser ist nicht bemerkbar durch die Concentration der bereits gebildeten Lösung gehindert. Verf. hält es indess für möglich, dass in concentrirten Schichten die Zähigkeit der Diffussion hinderlich sei, andererseits dagegen die Attraction der Zuckertheilchen zu den Wassertheilchen eine immer geringere wird, mit je mehr Wassertheilchen die ersteren bereits umgeben sind, so dass diese beiden einander entgegengesetzten Wirkungen eine Ausgleichung der Diffusionsgeschwindigkeit in concentrirteren und verdünnteren Schichten hervorrufen.

4. Rohrzucker und Traubenzucker zeigen unter gleichen Verhältnissen nahezu gleiche Diffusionsgeschwindigkeit in Wasser. Serumalbumin und Gummi diffundiren sich in Wasser mit ausserordentlicher Langsamkeit.

(Medicinisch-chemische Untersuchungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie in Tübingen, 1, 1.)

Ueber die Einwirkung von Königswasser auf Silber und eine neue galvanische Säule. Von Roullion. Königswasser, bestehend aus ²/₃ Salzsäure und ¹/₃ Salpetersäure, oder ³/₅ Salzsäure und ²/₅ Salpetersäure, greift reines Silber nicht eigentlich an, sondern verwandelt es nur oberflächlich in Chlorür und dieses bildet für das übrige Silber eine schützende Hülle, gleichsam einen für die Säuren undurchdringlichen und unangreifbaren Firniss. Niemals scheidet sich, bei Anwendung von reinem Silber, das Chlorsilber, wie Thenard angiebt, in Flocken ab, das Silber kann beliebig lange im Königswasser bleiben, ohne sich mehr als oberflächlich in Chlorür zu verwandeln. Damit das Königswasser das reine Silber wirklich angreife, muss es viel mehr Salpetersäure als Salzsäure enthalten, aber selbst ein Gemenge von ¹/₄ Salzsäure und ³/₄ Salpetersäure verwandelt es nur noch oberflächlich in Chlorür. Ist das Silber mit Kupfer legirt, so ist der Widerstand gegen das Königswasser nothwendig geringer, er scheint jedoch bei Geldmünzen von demselben Gehalt zuweilen sehr verschieden zu sein. Aber auch bei diesen Legirungen ist die Einwirkung keine vollständige, indem das Chlorsilber, welches jetzt nicht als dichter Firniss, sondern als weiche käsige Masse die Oberfläche des Metalls umgiebt, der wei-

teren Einwirkung eine Grenze setzt. Im directen Sonnenlichte scheint das Silber noch besser, als im Dunkeln dem Königswasser zu widerstehen. Wenn man bei der gewöhnlichen Grove-Bunsen'schen Säule das Platin oder die Kohle durch Silber ersetzt und dieses in Königswasser eintauchen lässt, erhält man eine Säule, die Monate lang einen vielleicht schwächeren, aber, wie der Verf. glaubt, constanteren Strom als die Bunsen'sche Säule erzeugt. (Compt. rend. 63, 943.)

Ueber Kohlensäureausscheidung und Sauerstoffnahme während des Wachens und Schlafens beim Menschen. Von Max v. Pettenkofer und Karl Voit. Die Verf. haben ihre Untersuchungen mit dem Respirationsapparate fortgesetzt (Ann. Ch. Pharm. Suppl. 2, 1, 238, 361) und Bestimmungen der Respirationsproducte des Menschen gemacht, welche einen wesentlichen Unterschied zwischen der Respiration, des *ruhenden* und des *arbeitenden*, des *wachenden* und des *schlafenden* Menschen hervortreten lassen. Der Versuchsmann war ein kräftiger Arbeiter von 28 Jahren. Während des Ruhetags und während des Arbeitstages erhielt er genau dieselbe Kost, es wurden nur 600 Grm. Wasser am letzteren Tage mehr consumirt. Die erhaltenen Zahlen sind in folgender kleinen Tabelle niedergelegt.

31. Juli 1866. Ruhetag.

Tageszeit	Ausgeschieden			Aufgenommen	Auf 100 Gewichtstheile aufgenommenen Sauerstoff kommen Gewichtstheile Sauerstoff in der ausgeschiedenen Kohlensäure
	Kohlensäure	Wasser	Harnstoff	Sauerstoff	
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	
Tag 6 Uhr M. — 6 U. A.	532,9	344,4	21,7	234,6	175
Nacht 6 U. A. — 6 U. M.	378,6	483,6	15,5	474,3	58
In 24 Stunden	911,5	828,0	37,2	708,9	94
	3. August 1866. Arbeitstag.				
Tag 6 Uhr M. — 6 U. A.	884,6	1094,8	20,1	294,8	218
Nacht 6 U. A. — 6 U. M.	399,6	947,3	16,9	659,7	44
In 24 Stunden	1284,2	2042,1	37,0	954,5	98

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Kohlensäureausscheidung am Tage stärker als in der Nacht, dagegen die Sauerstoffaufnahme in der Nacht grösser als am Tage ist; ferner, dass am Arbeitstage die ausgeschiedene Kohlensäure und Wassermenge bei weitem grösser als am Ruhetage, die aufgenommene Sauerstoffmenge aber an beiden Tagen ziemlich gleich ist. Dafür wird aber in der auf den Arbeitstag folgenden Nacht wieder eine grössere Menge von Sauerstoff eingeathmet. Die Verf. ziehen daraus folgende Schlüsse. Der von dem Menschen in der Nacht eingeathmete Sauerstoff wird gleichsam aufgespeichert, um an dem folgenden Tage zur vollständigen Oxydation der Nahrungsmittel zu Kohlensäure (der Sauerstoff in dem ausgeschiedenen Wasser ist bei der gemischten Kost des Menschen grösstentheils in dieser schon enthalten) verwandt zu werden. Arbeitet der Mensch am Tage, so ist die Ausscheidung von Kohlensäure und somit auch der Verbrauch von vorher aufgespeichertem Sauerstoff bedeutend, der verbrauchte Sauerstoff wird während des Schlafes durch Erhöhung der Menge des wieder eingeathmeten ersetzt, und so das Material zu neuen Kraftäusserungen wieder gesammelt. Am Ruhetage ist die Ausscheidung von Kohlensäure und Wasser geringer, aber immer noch bedeutend grösser als der Sauerstoffmenge entspricht, die durch das Athemholen am Tage eingenommen ist. Der eingeathmete Sauerstoff bleibt also immer mehrere Stunden im Körper, wo er wahrscheinlich noch einen langsamen Oxydationsprocess vollziehen hilft, ehe er als Kohlensäure und Wasser wieder ausgegeben wird. Sowohl in der auf den Arbeitstag als in der auf den Ruhetag fol-

genden Nacht ist die ausgeathmete Kohlensäuremenge gering und gleich, entsprechend den in beiden Fällen gleichen und geringen während des Schlafes gemachten Muskelbewegungen. Die Wasserrespiration und Perspiration ist aber in der dem Arbeitstage folgenden Nacht sehr viel grösser als in der Nacht nach dem Ruhetage; sie bewirkt wahrscheinlich die vollständige Abkühlung des Menschen. Die am Ruhe- und am Arbeitstage gleichbleibenden Mengen von ausgeschiedenem Harnstoff bestätigen auch für den Menschen die schon früher von Voit[1]) für den Hund gemachte Entdeckung, dass erhöhte Muskelarbeit keine erhöhte Eiweisszersetzung hervorruft.

Diese Resultate erhalten eine Bestätigung durch Versuche, die Henneberg[2]) schon im Jahre 1865 mit 2 Ochsen in dem Respirationsapparate zu Weende angestellt hat. Er beobachtete nur während der 12 Tagesstunden und fand, dass die am Tage eingeathmete Sauerstoffmenge durchaus nicht hinreichte um die grosse Quantität ausgeschiedener Kohlensäure zu erklären. Er erhielt bei verschiedenen Futterstoffen in 22 Versuchen auf 100 Gewichtstheile eingeathmeten Sauerstoff 131, 173, 145, 193, 163, 132, 259, 222 Gewichtstheile Sauerstoff in der ausgeathmeten Kohlensäure. Die Erhöhung dieser Zahlen hält gleichen Schritt mit dem erhöhten Eiweissgehalte des verzehrten Futters. Dadurch, dass der Respirationsapparat in Weende nur im Sommer zu Untersuchungen dienen kann, und verschiedene äussere Umstände Henneberg verhinderten, die Untersuchungen im Sommer 1866 wieder vorzunehmen, wurde derselbe verhindert die gleich vermuthete Ursache dieser Abnormalität experimentell nachzuweisen.

Bei Prüfung der Nothwendigkeit eines Sauerstoffvorraths im Körper für mechanische Kraftäusserungen machten die Verf. zwei Versuche mit an *Diabetes mellitus* und *Leukämia lienalis* leidenden Kranken. Die mit diesen Krankheiten behafteten Menschen sind stets bei gutem Appetit, haben jedoch bei der nahrhaftesten und reichlichsten Kost nicht das geringste Gefühl von Kraft und keine Erquickung durch den Schlaf. Der Versuch ergab, dass diese Kranken nicht entfernt einen solchen Unterschied in der Kohlensäureausgabe und Sauerstoffaufnahme zwischen Tag und Nacht hervorzubringen im Stande sind, wie der Gesunde. Der Leukämiker nimmt sogar in der Nacht weniger Sauerstoff auf als am Tage.

Die Verf. glauben, und wohl mit Recht, dass das Studium der Respirationsproducte der Menschen und Thiere immer mehr dazu beitragen wird, eine richtige Erkenntniss des Ernährungsprocesses sowohl im gesunden als auch im kranken Thierkörper herbeizuführen. (Akad. z. München 1866. 10. Nov.)

Ueber die Einwirkung reducirender Substanzen auf die Salpetersäure und die salpetersauren Salze. Von A. Terreil. Reducirende Substanzen, wie nascirender Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure oder schwefligsaure Salze, verwandeln die Salpetersäure und die Nitrate anfänglich in salpetrige Säure und Nitrite, die Bildung von Ammoniak oder Ammoniaksalzen findet erst später und ausserordentlich langsam statt. Ein Centigramm Salpeter mit angesäuertem Wasser und Zink versetzt, war nach 12stündiger Einwirkung noch nicht vollständig in Ammoniaksalz verwandelt. — Bringt man in ein Gemisch von Zink und verdünnter Säure eine Spur eines salpetersauren Salzes oder einen Tropfen Salpetersäure und decantirt nach einigen Minuten, so vermag die Lösung eine grosse Menge von übermangansaurem Kali zu entfärben, und wenn man mit hinreichenden Mengen arbeitet, findet man, dass die abdecantirte Lösung salpetrige Säure oder ein salpetrigsaures Salz enthält. Der Verf. macht darauf aufmerksam, wie wichtig es aus diesem Grunde sei, bei der Eisenbestimmung mit über-

---

1) Untersuchungen über den Einfluss des Kochsalzes, des Kaffe's und der Muskelbewegung auf den Stoffwechsel. Von Voit. München 1860. Cotta.

2) Landw. Versuchsstationen, herausg. v. Prof. Dr. Nobbe. 8. 1866, 443.

mangansaurem Kali vor der Reduction mit Zink jede Spur von Salpetersäure zu entfernen. — Diese Reaction ist so empfindlich, dass sie sehr geeignet ist, sehr kleine Mengen von salpetersauren Salzen in irgend einer Lösung zu erkennen. — Der Verf. hat weiter die Einwirkung des übermangansauren Kalis auf die Oxyde des Stickstoffs untersucht und gefunden, dass das Reagenz Stickoxyd vollständig absorbirt unter Bildung von Salpeter und Mangansuperoxyd. Salpetrige Säure und Untersalpetersäure werden gleichfalls zu Salpetersäure oxydirt und nur das Stickoxydul widersteht der Einwirkung. (Compt. rend. 63, 970.)

Ueber Lactose. Von Dr. Fudakowski aus Warschau. Nach des Verf.'s Versuchen wird reiner Milchzucker durch verdünnte Schwefelsäure in zwei verschiedene Zucker gespalten. Der eine krystallisirt in kleinen geraden Prismen mit zwei Endflächen, der andere in sechsseitigen, bereits von Pasteur (Compt. rend. 42, 347) genau beschriebenen Tafeln; letzterer ist in Weingeist weit löslicher als ersterer, scheint auch einen süsseren Geschmack zu besitzen, und unter gleichen Bedingungen einer weit lebhafteren Gährung zu unterliegen. Beide Zucker sind gährungsfähig, in Wasser ziemlich leicht löslich, drehen die Polarisationsebene nach rechts.

Die spec. Drehung ergab sich etwa 3 Stunden nach der Auflösung für den prismatisch krystallisirten [α] j = 99,74°, für den tafelförmig krystallisirten [α] j = 67,53°. — Beide Lösungen wurden gut verschlossen im Wasserbade erwärmt, und nach 9 Tagen die Drehkraft wieder bestimmt und gefunden:

	C	D	E
für den prismatischen:	73,66°	92,83°	112,02°
für den tafelförmigen:	50,37°	62,83°	83,03°

Die von Pasteur bestimmte Drehung der Lactose (+ 83,22°) bezieht sich wahrscheinlich auf ein Gemisch beider Zucker.

(Medicinisch-chemische Untersuchungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie zu Tübingen. 1, 164.)

Untersuchungen über Leimstoffe. Von Dr. med. J. de Bary. Die spec. Drehung einer Leimlösung für die Fraunhofer'sche Linie D bei Anwendung eines 200 Mm. langen Beobachtungsrohres fand Verf. = 130° bei 24—25°. Durch Temperaturerhöhung, durch Zusatz von Natronlauge oder Essigsäure nimmt dieselbe ab, durch Zusatz von Ammoniak wird sie nicht verändert. Durch Zusatz künstlicher Verdauungsflüssigkeit steigt sie anfangs, nimmt aber später ab. — Um die Frage zu entscheiden, ob Bindegewebe isomer mit Leim sei, zerkochte Verf. ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Stück Hausenblase zu Leim; das Gewicht des wieder bei 100° getrockneten Abdampfrückstandes war gleich dem Gewicht der angewandten Hausenblase. Daraus ergiebt sich nach des Verf.'s Ansicht die Isomerie beider Körper. (Medicin.-chem. Untersuchungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie zu Tübingen. 1, 71.)

Ueber einige Bestandtheile der Maiskörner. Von F. Hoppe-Seyler. Verf. fand in den Maiskörnern 0,100 Proc. Cholesterin, 0,149 Proc. Protagon und 3,521 Proc. verseifbare Fette, die noch etwas Farbstoff enthielten. Der Gehalt an Protagon wurde berechnet aus dem Phosphorgehalte des gesammten ätherischen Auszugs.

(Medicinisch-chemische Untersuchungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie zu Tübingen 1, 162.)

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität zu Kiew.

1. Ueber die Phenylschwefelsäure. Von A. A. Waschtschenko-Sachartschenko. — Nach R. Schmitt (Ann. Ch. Pharm. 120, 152) erhält man bei Einwirkung von absolutem Alkohol auf die Diazophenylschwefelsäure $\text{Є}_6H_4N_2S\Theta_3$ eine braune syrupdicke Flüssigkeit, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann; wesshalb Herr Schmitt, um die Natur dieser Substanz näher kennen zu lernen, sich auf eine kurze Untersuchung der aus dieser Flüssigkeit erhaltenen Blei- und Barytsalze beschränkt hat. Durch diese Untersuchungen ist R. Schmitt auf die Vermuthung gekommen, dass die von ihm erhaltene Säure mit der Mitscherlich'schen Sulfobenzidsäure Є_6H_6 $S\Theta_3$ isomer sei.

Meine Untersuchungen, die ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Alexeyeff angestellt habe, lassen mich denken, dass Herr Schmitt mit sehr verunreinigten Substanzen zu thun hatte, denn man sieht leicht, dass in der Flüssigkeit *mehr als zwei* Säuren (von denen die Säure $\text{Є}_6H_6S\Theta_3$ in geringer Menge vorkommt, die Bildung von Oxyphenylschwefelsäure $\text{Є}_6H_6S\Theta_4$ wurde möglichst vermieden) vorhanden sind, und bei der Krystallisation sich hindern. — Doch verwandelte sich die syrupdicke Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure in warzenförmig gruppirte, theils krystallinische, theils amorphe Körner. Durch mehrmaliges Umkrystallisisen, Neutralisiren mit $Cu_2\text{Є}\Theta_3$ und Wiederausfällen habe ich etwas freie, reine Säure erhalten, die dem äusseren Aussehen nach sehr ähnlich der Mitscherlich'schen Säure ist; die Kupfersalze beider Säuren sind auffallend ähnlich.

Weitere Untersuchungen über diese Säuren, mit denen ich jetzt beschäftigt bin und die ich in Kurzem zu Ende zu bringen hoffe, will ich mir vorbehalten.

2. Zur Kenntniss des Azobenzids. Von P. Alexeyeff. — Vor zwei Jahren (diese Zeitschr. 1864, 348) habe ich eine Mittheilung gemacht über die Reductionsproducte des Nitrobenzols. Etwas später berichtete über diesen Gegenstand A. Werigo (Ann. Ch. Pharm. 135, 176). Erst vor Kurzem habe ich die Möglichkeit erhalten meine Untersuchungen fortzusetzen. Zunächst, ehe ich meine Resultate mittheile, muss ich erwähnen, dass Herr Werigo bei der Einwirkung des Na-amalgams auf Nitrobenzol die Bildung des Azoxybenzids nicht bemerkt hat. Ich habe mehrere Male Gelegenheit gehabt, mich von der Richtigkeit meiner Angabe zu überzeugen, sowie auch von der Identität des von mir erhaltenen Azoxybenzids mit dem Zinin'schen. Die Reaction mit Salpetersäure ist, wie Zinin gezeigt hat, für dasselbe sehr characteristisch.

Nimmt man einen Ueberschuss von Na-amalgam, so erhält man $\text{Є}_{12}H_{10}N_2$, welches bei weiterer Einwirkung in das Hydroazobenzid

und nicht in Benzidin, wie Herr Werigo angiebt, übergeht.[1]) Bei dieser Gelegenheit muss ich auch meine frühere Angabe, dass $Є_{12}H_{10}N_2Θ$ in $Є_{12}H_{10}N_2$ übergeht, als irrig bezeichnen. Diese irrige Angabe rührte davon her, dass ich mit kleinen Mengen arbeitete. Bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf $Є_{12}H_{10}N_2Θ$ geht dies vollständig in Hydroazobenzol über, welches durch $NΘ_2$ zersetzt werden kann unter Bildung des $Є_{12}H_{10}N_2$. Zur Reinigung des $Є_{12}H_{10}N_2$ ist das beste Lösungsmittel der bis 150° übergehende Theil des amerikanischen Petroleums. Hydroazobenzid lässt sich durch Umkrystallisiren aus dieser Flüssigkeit ganz weiss erhalten.

Die Beständigkeit des Azobenzids bietet ein Hinderniss zur näheren Kenntniss seiner chemischen Structur. Ich habe bemerkt, dass man es mit Chamäleonlösung kochen kann, ohne dass es sich verändert.[2]) Wässrige Chromsäurelösung und ein Gemisch von $MnΘ_2$ und sehr verdünnter $SH_2Θ_4$ wirken auch sehr wenig ein. Nur PCl_5 und $ClHΘ$ wirken auf Azobenzid. Erhitzt man es nämlich mit PCl_5 in zugeschmolzenen Röhren bis 200°, so wird er vollständig zersetzt, und verwandelt sich hauptsächlich in eine blaue amorphe Masse, welche in Essigsäure löslich ist. Diese Lösung, sowie auch die alkoholische, färbt Seide. Aus dieser Reaction ist es jedenfalls unmöglich, irgend welche Schlüsse auf die Structur des Azobenzids zu machen. Es ist möglich, dass dieser blaue Farbstoff, sowie auch der von Zinin bei der Einwirkung von HCl auf $C_{12}H_{10}N_2$ erhaltene, sehr nahe zu dem, welchen man aus Diphenilamin erhält, steht. Wie es scheint, wirkt unterchlorige Säure auf $Є_{12}H_{10}N_2$ viel glatter. Dabei bildet sich unter andern Producten eine in schön gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, mit deren Untersuchung ich so eben beschäftigt bin.

Unsere jetzigen Kenntnisse von den Azoverbindungen erlauben uns die folgende einzige Annahme über ihre chemische Structur zu machen, nämlich mit Kekulé anzunehmen, dass $Є_{12}H_{10}N_2$ zu den Körpern

---

1) Ich habe aus $Є_6N_5(NΘ_2)$ in alkoholischer Lösung bei der Einwirkung des Natriumamalgams und von $NΘ_2$ (um Hydroazobenzid zu zersetzen) bis 75 Proc. der theoretischen Ausbeute an $Є_{12}H_{10}N_2$ erhalten.

2) Herr Glaser (diese Zeitschr. N. F. 2, 308) hat die sehr interessante Beobachtung gemacht, dass sich Anilin durch Chamäleonlösung unter Bildung des Azobenzids zersetzt. Ich kann diese schöne Reaction bestätigen. Nur glaube ich nicht, dass sich dabei auch Azoxy- und Hydroazobenzid bildet. Wäre es richtig, so müsste auch $Є_{12}H_{10}N_2$ in $Є_{12}H_{10}N_2Θ$ übergehen, was ich nicht beobachten konnte. Die Entstehung des Hydroazobenzids scheint mir auch unmöglich zu sein, wegen der Leichtigkeit, mit welcher es schon bei Berührung mit Luft in $Є_{12}H_{10}N_2$ übergeht. Die Reaction von Glaser führt mich zur Vermuthung, dass einige der Anilinfarbstoffe Verwandte des Azobenzids sind. In Bezug hierauf will ich bemerken, dass beim Erhitzen des Azobenzids und Azotoluids (im Verhältniss $Є_{12}H_{10}N_2 + 2Є_{14}H_{14}N_2$) mit Essigsäure sich ein gelber Farbstoff bildet.

von der allgemeinen Formel $N_2''R_{12}$ (oder $N_2''R''$, also zu den Typen von Stickstoffoxydul) und Azoxy- und Hydroazobenzid zu der allgemeinen Formel $N_2^{IV}R_{14}$ (oder $N_2^{IV}R''_2$, $N_2^{IV}R_{12}R''$ u. s. w.) gehören. Diese Betrachtung erklärt vielleicht die Beständigkeit des Azobenzids. Als Beweis für die Formel des Azobenzids $\begin{matrix}C_6H_5'\\C_6H_5'\end{matrix}N_2''$, soll versucht werden, eine intermediäre Verbindung $N_2R'R'$ zu erhalten, vielleicht wird es gelingen eine solche bei der Einwirkung des Na-amalgams[1]) oder weingeistiger Kalilösung auf Gemische von Nitrobenzol und Nitrotoluol zu erhalten. Was die Beziehungen von Azoverbindungen zu den interessanten Stickstoffverbindungen, deren Entdeckung wir Griess verdanken, betrifft, so scheinen mir die folgenden Formeln dieselben ganz deutlich zu zeigen.

Azoverbindungen.

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)'\\(C_6H_5)'\end{matrix}\right\}N_2'' \qquad \left.\begin{matrix}(C_6H_4(NH_2)'\\(C_6H_5)'\end{matrix}\right\}N_2''$$

Azobenzid. Amidoazobenzid.

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)'\\(C_6H_5)'\\H_2\end{matrix}\right\}N_2^{IV} \qquad \left.\begin{matrix}(C_6H_5)'\\(C_6H_5)'\\O''\end{matrix}\right\}N_2^{IV}$$

Hydroazobenzid. Azoxybenzid.

Diazoverbindungen.

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4)''\\(C_6H_5)'\\H\end{matrix}\right\}N_2^{IV} \qquad \left.\begin{matrix}(C_6H_4)''\\(C_6H_5)'\\(NH_2)'\end{matrix}\right\}N_2^{IV} \qquad \left.\begin{matrix}(C_6H_4)''\\(C_6H_5)'\\(HO)'\end{matrix}\right\}N_2^{IV}$$

Unbekannt. Diazobenzol-Amido-benzol. unmöglich Phenol-diazobenzol.

Kiew, $\frac{\text{28. November}}{\text{10. December}}$ 1866.

Ueber die Einwirkungen der Kohlenwasserstoffe auf einander.

Von Berthelot.

(Compt. rend. 63, 998 und 1077.)

I. 1. *Aethylen und Diphenyl.* Das Gemenge dieser beiden Kohlenwasserstoffe liefert, durch ein glühendes Rohr geleitet, einentheils Benzol und Styrol (Austausch von Benzol gegen Aethylen):

1) Wenigstens habe ich eine in gelben Blättchen krystallisirende Verbindung erhalten, deren Schmelzpunct höher als der von Azobenzid, aber niedriger als der von Azotoluid liegt.

$$C_6H_4(C_6H_6) + C_2H_4 = C_6H_4(C_2H_4) + C_6H_6$$

andererntheils, in gleichfalls beträchtlicher Quantität Anthracen und Wasserstoff (Austausch von Wasserstoff gegen Acetylen):

$$C_6H_4[C_6H_4(H_2)] + C_2H_2(H_2) = C_6H_4[C_6H_4(C_2H_2)] + 2H_2$$

Ein Theil des Diphenyls bleibt unverändert. Dasselbe ist bei allen folgenden Reactionen der Fall.

2. *Aethylen und Chrysen.* Es entsteht Benzol und Anthracen als Hauptproduct:

$$C_6H_4[C_6H_4(C_6H_4)] + C_2H_4 = C_6H_4[C_6H_4(C_2H_2)] + C_6H_6$$

und daneben etwas Naphtalin:

$$C_6H_4[C_6H_4(C_6H_4)] + 2C_2H_4 = C_6H_4[C_2H_2(C_2H_2)] + 2C_6H_6$$

3. *Aethylen und Anthracen.* Es entsteht eine grosse Quantität Naphtalin:

$$C_6H_4[C_6H_4(C_2H_2)] + C_2H_4 = C_6H_4[C_2H_2(C_2H_2)] + C_6H_6$$

II. 1. *Wasserstoff und Chrysen.* Es bildet sich ein grosse Menge Benzol und eine ansehnliche Quantität Diphenyl. Letzteres entsteht durch einen Austausch von Wasserstoff gegen Benzol (oder vielmehr gegen den Rest C_6H_4):

$$C_6H_4[C_6H_4(C_6H_4)] + 2H_2 = C_6H_4[C_6H_4(H_2)] + C_6H_6$$

Das Benzol stammt zum Theil von derselben Reaction, zum Theil aber von der secundären Zersetzung des Diphenyls in Benzol und Chrysen. Es ist leicht zu verstehen, dass das Endresultat dieser Reactionen zusammen dasselbe ist, wie bei der Einwirkung von Glühhitze auf das Benzol. In beiden Fällen entsteht ein Gleichgewichtszustand zwischen Benzol, Diphenyl, Chrysen und Wasserstoff, in Folge dessen das Benzol im Destillate vorherrscht, dann das Diphenyl kommt und das Chrysen an Quantität am geringsten ist.

2. *Wasserstoff und Naphtalin.* Es findet fast gar keine Einwirkung statt, das Naphtalin bleibt fast ganz unverändert und man erhält nur etwas Benzol und Acetylen:

$$C_6H_4[C_2H_2(C_2H_2)] + H_2 = C_6H_6 + 2C_2H_2.$$

3. *Wasserstoff und Anthracen.* Die Reaction findet noch schwieriger als im vorigen Fall statt, aber man erhält noch Spuren von Benzol und Acetylen:

$$C_6H_4[C_6H_4(C_2H_2)] + 2H_2 = C_6H_6 + C_2H_2.$$

Alle diese Zersetzungen können auf ein sehr einfaches Gesetz zurückgeführt werden, nämlich auf den wechselseitigen, durch die relativen Mengen der einzelnen Körper geregelten Austausch von Wasserstoff, Benzol und Aethylen. Das Aethylen kann in den meisten Fällen durch Acetylen ersetzt werden, aber die Anwendung von Aethylen ist bequemer.

III. Wird das Reten $C_{18}H_{18}$ in einem Strome Wasserstoff der Glühhitze ausgesetzt, so bildet sich eine grosse Menge nahezu reines Anthracen, Kohle und eine Spur Acetylen. Die Bildung von Anthracen ($C_{14}H_{10}$), welches sich nur um $4CH_2$ vom Reten unterscheidet, beweist, dass das Reten nicht vom Benzol allein derivirt, wie man es nach seiner Formel vermuthen könnte, sondern dass es zugleich noch von einem Kohlenwasserstoff, wie Aethylen oder Sumpfgas, derivirt, welcher im Stande ist, das zur Constitution des Anthracens $C_6H_4[C_6H_4(C_2H_2)]$ nöthige Acetylen zu liefern. Das Reten dürfte demnach homolog mit dem Anthracen sein und es wird entweder durch successive Bindung von 4 Molecülen Sumpfgas an das Anthracen, nach der Methode von Fittig, oder durch Elimination von 3 Wasserstoffatomen aus dem Cumol $2(C_9H_{12} - H_3) = C_{18}H_{18}$ entstehen. — Das Anthracen scheint danach, ebenso wie das Benzol, der Ausgangspunct für eine Reihe homologer Kohlenwasserstoffe zu sein. Der Verf. glaubt, dass die ersten Glieder dieser Reihe das Methylanthracen und seine Homologen in der That unter den festen Kohlenwasserstoffen enthalten seien, welche nach dem Naphtalin aus dem schweren Steinkohlentheeröl herauskrystallisiren, wenigstens zeigt die fractionirte Destillation dieser Kohlenwasserstoffe die Gegenwart nicht nur von Anthracen, sondern auch von schwerer flüchtigen und dem Anthracen sehr ähnlichen Kohlenwasserstoffen an.

IV. Das Sumpfgas verhält sich anders als das Aethylen. Weder bei Roth- noch bei Weissglühhitze wirkt es auf das Benzol ein und letzteres zersetzt sich, als ob es allein vorhanden wäre. Erst bei einer Hitze, bei welcher das Porzellan erweicht, beginnt die Wechselwirkung unter Bildung von etwas Anthracen und Naphtalin, aber diese Kohlenwasserstoffe sind Derivate des Acetylens, welches bei der hohen Temperatur aus dem Sumpfgas entsteht. Die Bildung von Anthracen ist der Entstehung desselben Kohlenwasserstoffs aus Toluol analog:

$$2C_6H_6 + 2CH_4 = C_6H_4[C_6H_4(C_2H_2)] + 5H_2.$$

Bei allen diesen und in den früheren Abhandlungen des Verf.'s beschriebenen Versuchen sind die Zersetzungen der ursprünglichen Kohlenwasserstoffe nie vollständig, weil dieselben Kohlenwasserstoffe aus ihren directen oder indirecten Zersetzungsproducten wieder entstehen können. So entsteht bei der Einwirkung von Aethylen auf das Benzol Wasserstoff und Styrol, während Wasserstoff und Styrol wieder Aethylen und Benzol liefern. Ebenso liefert das Benzol, indem es an die Stelle von Wasserstoff im Diphenyl tritt, Chrysen, während das Chrysen wieder mit Wasserstoff Diphenyl und Benzol liefert. Keine Reaction kann deshalb vollständig sein, sondern es tritt als Grenze ein gewisser Gleichgewichtszustand der einzelnen Verbindungen ein. Der Verf. zeigt durch eine Recapitulation der Resultate seiner Versuche, wie ein solcher Gleichgewichtszustand, zuweilen nur zwischen drei, sehr häufig zwischen vier, zuweilen aber auch zwischen mehr Körpern eintreten kann. — Die Reactionen sind aber fast immer auch viel complicirter, als es die

vom Verf. aufgestellten Gleichungen anzeigen, weil fast immer gleichzeitig mehrere verschiedene einfache Reactionen stattfinden. Wenn z. B. Wasserstoff, Acetylen und Benzol zusammenkommen, so ist die Möglichkeit zur Bildung aller ihrer Verbindungen gegeben und es wird in Wirklichkeit ein Gleichgewichtszustand zwischen diesen 3 Körpern und den davon derivirenden Kohlenwasserstoffen: Aethylen, Diphenyl, Styrol, Chrysen, Naphtalin und Anthracen eintreten, von denen jeder einen seiner Masse entsprechenden, übrigens wieder von der Temperatur und der Dauer der Reaction abhängigen Einfluss ausüben wird. Aber man kann noch weiter gehen und das Acetylen als gemeinschaftliche Muttersubstanz aller andern Kohlenwasserstoffe betrachten. Durch einfache und directe Condensation können aus dem Acetylen Benzol, Styrol, Naphtalin und Anthracen entstehen. Das Acetylen liefert zunächst durch Condensation: Benzol, durch Vereinigung mit dem Benzol: Styrol, durch Vereinigung mit dem Styrol: Naphtalin, und Styrol und Benzol endlich liefern Anthracen. Deshalb ist in allen den häufigen Fällen, wo das Acetylen in hoher Temperatur entsteht, die Möglichkeit zur Bildung aller dieser Kohlenwasserstoffe gegeben.

Ueber eine neue Classe zusammengesetzter Ammoniake.

Von Ad. Würtz.

(Compt. rend. 63, 1121.)

Der Verf. hat früher (diese Zeitschr. N. F. 2, 277) erwähnt, dass der Pseudo-Amylharnstoff mit Kalilauge in Kohlensäure, Ammoniak und *Iso-Amylamin* zerfalle. Zur Darstellung der letzteren Base wird der Pseudo-Amylharnstoff mit conc. Kalilauge und Stücken von kaustischem Kali in zugeschmolzenen Gefässen mehrere Tage im Oelbade auf 150° erhitzt, bis die Krystalle des Harnstoffs ganz verschwunden sind und eine leichte Flüssigkeit an die Stelle derselben getreten ist. Diese decantirt man nach dem Erkalten und destillirt sie über kaustischem Baryt. Anfänglich entwickelt sich Ammoniak, dann geht die neue Base über, die durch nochmalige Rectification rein erhalten wird. Sie siedet bei 78,5° (corr.), während das Amylamin bei 95° siedet, sie hat bei 0° das spec. Gew. 0,755 (das Amylamin 0,815), riecht ammoniakalisch und mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss unter Wärmeentwicklung. Diese Lösung fällt die Metallsalze und löst das Kupferoxydhydrat wieder auf. Erhitzt man den Dampf des Isoamylamins stark bei Gegenwart von kaustischem Baryt, so wird dieser plötzlich weissglühend. Diese Erscheinung konnte nicht beobachtet werden, als der Dampf rasch über Baryt geleitet wurde, der in einer Glasröhre stark erhitzt war. Aber die flüchtige Base

zersetzte sich unter diesen Umständen theilweise unter Entwicklung einer kleinen Menge brennbarer Gase und Bildung von etwas Cyanbaryum. Das Entstehen von Amylen konnte nicht nachgewiesen werden. Das Isoamylamin kann ohne Zersetzung lange Zeit auf 250° erhitzt werden. — Schüttelt man die concentrirte wässrige Lösung mit Brom, bei Gegenwart von überschüssiger Base, so verwandelt sich das Brom ohne Gasentwicklung in ein orangegelbes Liquidum, welches sich bei der Destillation für sich zersetzt, mit Wasser aber destillirt werden kann. Die Analyse ergab die Formel $C_5H_{12}BrN$. Die alkalische Lösung, von der dieses Bromür getrennt war, enthielt bromwasserstoffsaures Isoamylamin.

Salzsaures Isoamylamin $C_5H_{13}N,HCl$ wird in Krystallblättchen erhalten, wenn man das völlig trockne Salz in absolutem Alkohol löst und zu der concentrirten Lösung Aether setzt. Fügt man den Aether vorsichtig zu der concentrirten alkoholischen Lösung so, dass sich die beiden Flüssigkeiten nur langsam mischen, so scheidet sich das Salz in sehr glänzenden, an der Luft verwitternden Quadratoctaëdern ab. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Salzsaures Isoamylamin-Platinchlorid $2(C_5H_{13}N,HCl)PtCl_4$ krystallisirt in schönen rothen schiefen rhomboidalen Prismen, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem isomeren Amylaminsalz.

Salzsaures Isoamylamin-Goldchlorid $C_5H_{13}N,HClAuCl_3$ scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung in gelben, voluminösen, rhomboidalen Prismen ab.

Die Isomerie des Isoamylamins und des Amylamins lässt sich auf dieselbe Weise, wie die des Amylenhydrats und des Amylalkohols erklären. Ebenso wie im Pseudoalkohol bewahrt auch in der Base die Amylengruppe eine gewisse Individualität:

$C_5H_{10}.H(OH)$	Amylenhydrat	$C_5H_{10}.H(NH_2)$	Isoamylamin
$C_5H_{11}(OH)$	Amylalkohol	$C_5H_{11}(NH_2)$	Amylamin.

Dass die Base sich nicht, ähnlich wie das Hydrat, in Amylen und Ammoniak spaltet, rührt von der Energie her, mit welcher der Kohlenstoff den Stickstoff bindet.

Ueber die Chinonreihe.

Von Carl Graebe.

Kekulé nimmt in seiner schönen Arbeit über die aromatischen Verbindungen im Chinon die offene Kette[1]) an; hiermit schien mir der

1) In der kürzlich erschienenen Lieferung seines Lehrbuchs lässt Kekulé es dagegen unentschieden, ob die offene oder die geschlossene Kette zu wählen sei.

leichte Uebergang desselben in Hydrochinon nicht im Einklang zu stehen. Ich stellte mir daher die Aufgabe, durch eine neue experimentelle Untersuchung über die Chinonreihe zu prüfen, ob es nicht richtiger sei, mit Zugrundelegung der Annahme, dass die beiden Sauerstoffatome im Chinon unter sich zusammenhängen, letzteres auf die geschlossene Kette zurückzuführen, wie es die folgende Formel ausdrückt:

$$C_6H_4 <\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}> \quad [1]$$

In dem Verhalten des Phosphorchlorids gegen Tetrachlorchinon glaube ich einen Beweis für diese Anschauungsweise gefunden zu haben. Erwärmt man ein Gemenge von 1 Mol. Chloranil, 2 Mol. Phosphorchlorid und eine dem letzten gleiche Gewichtsmenge Phosphoroxychlorid in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180—200°, so erhält man eine gelbgefärbte Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten säulenförmige Krystalle ausscheiden. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Chlor, welches sich bei gelindem Erwärmen des Röhreninhalts reichlich entwickelt. Die Krystalle lassen sich durch Abtropfen fast vollständig von der Flüssigkeit, welche, wie eine Destillation zeigte, aus Phosphoroxychlorid bestand, trennen. Nach dem Waschen mit Wasser wurden sie aus heissem Alkohol umkrystallisirt und beim Erkalten der Lösung in farblosen, seideglänzenden Nadeln erhalten, die bei 220—224° schmelzen, sich nicht in Wasser und Alkalien lösen. In kaltem Alkohol sind sie wenig, in heissem reichlicher löslich; sie sublimiren unzersetzt. Die Analyse gab Zahlen, die der Formel C_6Cl_6 genau entsprechen. Der erhaltene Körper ist daher identisch mit dem von Müller aus dem Benzol dargestellten Perchlorbenzol und hat sich nach folgender Gleichung gebildet:

$$C_6Cl_4O_2 + 2PCl_5 = C_6Cl_6 + Cl_2 + 2POCl_3.$$

Diese Reaction, sowie das schon erwähnte Verhalten des Chinons gegen reducirende Substanzen, durch welche Dioxybenzol und nicht der Körper $C_6H_6(HO)_2$ entsteht, welcher sich bilden müsste, wenn im Chinon, wie in dem Aceton, der Sauerstoff ganz an Kohlenstoff gebunden wäre, lassen sich am einfachsten durch Annahme obiger Formel erklären.

Möglich wäre noch, dass dieselbe verdoppelt werden müsste und dass das Chinon folgende Constitution

$$C_6H_4 \begin{matrix} -O-O- \\ -O-O- \end{matrix} C_6H_4$$

hätte. Für diese Verdoppelung spricht das Zwischenglied zwischen Chinon und Hydrochinon, das grüne Hydrochinon, welches, gleichgültig, ob man die einfache oder die verdoppelte Formel wählt, durch folgende Formel auszudrücken ist:

$$C_6H_4 \begin{matrix} -O\ -\ O- \\ -OH\ \ HO- \end{matrix} C_6H_4.$$

---

1) C = 12; O = 16.

Gegen dieselbe ist die Thatsache, dass nur aus Hydrochinon, nicht aus den beiden Isomeren eine um 2 Atome Wasserstoff ärmere Verbindung entsteht, eine Thatsache, die verständlich ist, wenn man annimmt, dass im Hydrochinon die beiden Hydroxyle mit benachbarten Kohlenstoffen verbunden sind und dass nur in diesem Fall die beiden Sauerstoffe sich untereinander verbinden können. Da bis jetzt keine entscheidenden Gründe für oder gegen die Verdoppelung sprechen, so ist es wohl der Einfachheit wegen am Besten, die alte Formel beizubehalten.

Die einfachsten Verbindungen der Chinonreihe sind dann folgendermassen aufzufassen.

$C_6H_4(O_2)''$ Chinon [1])
$C_6Cl_4(O_2)''$ Chloranil
$C_6Cl_2(H_2N)_2(O_2)''$ Chloranilamid
$C_6Cl_2(HO)_2(O_2)''$ Chloranilsäure.

Was die Bildung der beiden letzten Verbindungen aus Chloranil betrifft, so rührt die leichte Ersetzbarkeit des im Benzol sonst so fest gebundenen Chlors jedenfalls von der Gegenwart der beiden Sauerstoffatome her und ist es desshalb sehr wahrscheinlich, dass die dem Sauerstoff zunächst liegenden beiden Chloratome die leicht angreifbaren sind. —

Ich bin augenblicklich damit beschäftigt, das Verhalten von Phosphorchlorid gegen Chinon und Trichlorchinon zu untersuchen. Letzteres habe ich in reichlicher Menge aus dem rohen Chloranil, wie man es durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf Phenol erhält, gewonnen.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol lässt es sich von dem Tetrachlorchinon nicht trennen, man erhält stets Gemenge von beiden Körpern; ein Umstand, der auch den in den meisten Analysen des Chloranils und seiner Derivate zu hohen Kohlenstoff- und zu geringen Chlorgehalt erklärt. Durch Ueberführen der beiden Verbindungen in das Tri- und Tetrachlorhydrochinon gelingt die Scheidung; man kocht die durch Behandeln des rohen Chloranils mit schwefeliger Säure erhaltenen Krystalle wiederholt mit Wasser aus und filtrirt heiss. Trichlorhydrochinon geht in Lösung und krystallisirt aus dem Filtrat nach längerem Stehen in grossen Krystallen; Tetrachlorhydrochinon bleibt zurück.

Die Eigenschaften des Trichlorchinons und der entsprechenden Hydrochinonverbindung, sowie die ihrer Derivate werde ich später ausführlich beschreiben.

Berlin, 14. Januar 1867.

---

1) Als abgekürzte Schreibweise für $C_6H_4 < {O \atop O} >$

Ueber einige Derivate des Thiosinnamin.

Von Dr. Richard L. Maly.

(Akd. z. Wien, 54. [1866].)

Einwirkung von Brom auf Thiosinnamin. In einer alten Abhandlung von Aschoff (Journ. f. prakt. Chem. 4, 314) findet sich eine Angabe über die Einwirkung von Brom auf Thiosinnamin, worin es heisst, dass dabei ein weisser Niederschlag entsteht, der schnell verschwinde, und bei frischem Bromzusatz wieder entsteht. Dies ist für reines schön krystallisirtes aus rectificirtem Senföl dargestelltes Thiosinnamin unrichtig; ein unreines erzeugt einen solchen Niederschlag aber auch nur als Nebenproduct.

Wird Thiosinnamin in Alkohol gelöst, und dazu Brom getröpfelt, so verschwindet jeder Tropfen sogleich darin und die Flüssigkeit behält ihre Farblosigkeit oder schwach gelbliche Färbung. Man muss viel Brom zusetzen, wobei sich die Flüssigkeit etwas erwärmt, ohne dass man aber eine Entwicklung von Bromwasserstoff wahrnimmt. Die letzteren Antheile von Brom verschwinden etwas schwieriger, und endlich bleibt die Flüssigkeit gefärbt von freiem Brom. Die Lösung wird nun im Wasserbade etwas concentrirt und stehen gelassen. Nach 24 Stunden ist sie zu einer schwach gelblichen Krystallmasse erstarrt. Diese ist in Alkohol und Wasser löslich, und kann aus beiden Lösungsmitteln umkrystallisirt werden. Die Krystalle aus Wasser sind deutlicher, sie bilden spröde, glänzende, sechsseitige farblose Säulen mit einem Stich ins Gelbe; ihre wässerige Lösung gibt mit Silbernitrat einen reichlichen Niederschlag von Bromsilber.

Auf dem Platinblech schmelzen die Krystalle erst zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen unter Entwicklung von stechend riechenden Dampf zersetzt. Der Schmelzpunct liegt bei 146—147° C., also sehr viel höher als der des Thiosinnamins, das bei 70° schmilzt.

Der Verf. nennt diese Verbindung *Thiosinnamindibromür* $\mathrm{C_4H_8N_2SBr_2}$.

Giebt man dem Thiosinnaminbromür folgende Formel:

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ CS \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} C_3H_5.H \\ Br \end{matrix}\right\} N,\ Br$$

in der ein Atom Brom das eine Ammoniak zum Ammonium macht, also innerhalb des Radicals steht, während das zweite die Stelle einnimmt, wie das Brom im Bromammonium oder das Chlor im Salmiak, so ist wohl zu erwarten, dass sich diese beiden Bromatome verschieden verhalten werden. In der That gibt eine höchst glatte, quantitativ verfolgbare Reaction dieser Erwartung Ausdruck. Bringt man

nämlich zu in Wasser gelöstem Thiosinnamindibromür *eine abgewogne Menge* frisch gefällten und gewaschenen noch weissen Chlorsilbers, so sieht man dieses augenblicklich seine Farbe verändern, statt eines weissen Niederschlags hat man einen hellgelben, das Chlorsilber hat sein Chlor gegen Brom aus dem Thiosinnamindibromür ausgetauscht.

Das Gemenge von Chlorsilber und Bromsilber wird getrocknet und geschmolzen, und aus dem Gewichte mit Hilfe der bekannten Menge darin enthaltenen Silbers wird die Menge des aufgenommenen Broms berechnet. So erhält man genau die *Hälfte* jener Brommenge, die die Analyse beim Glühen mit Aetzkalk liefert, nämlich *ein Atom*.

Thiosinnamindibromür-Platinchlorid $C_4H_8N_2SBr_2.PtCl_2$. Versetzt man eine wässerige Lösung des Thiosinnamindibromürs mit Platinchlorid, so entsteht ein sich langsam bildender, aus feinen orangeglänzenden Schuppen bestehender Niederschlag. Ueber Schwefelsäure getrocknet giebt er bei 100° nichts mehr ab. Um ihn rein zu erhalten, muss das Platinchlorid möglichst neutral sein.

Ein kleiner Ueberschuss von Platin rührt davon her, dass immer eine kleine Menge des Dibromürs in das gleich zu beschreibende Thiosinnaminbromochlorür übergeht. Ein dieser in seiner Zusammensetzung sich ganz näherndes Salz erhält man auch, wenn man die Lösung des Thiosinnamindibromürs in die des Platinchlorides giesst, so dass letzteres im Ueberschuss ist.

Thiosinnaminbromochlorür $C_4H_8N_2SBrCl$. Die Darstellung dieset sechs Elemente enthaltenden Körpers ist bereits bei der Analyse mittels Chlorsilber beschrieben. Digerirt man nämlich eine Lösung des Dibromürs mit frisch gefälltem Chlorsilber, so enthält die nach einigem Stehen filtrirte Flüssigkeit obigen Körper, und giebt beim Eindampfen bis auf den letzten Tropfen Krystalle. In Wasser ist die Verbindung so leicht löslich, dass man bis zum Syrup eindampfen muss, worauf dann an mehreren Puncten seidenglänzende wawellitartig angeordnete Nadelgruppen anschiessen, in die sich bald das ganze verwandelt. Aus Alkohol erhält man farblose zu grösseren Gruppen vereinigte Krystalle. Ihr Schmelzpunct liegt bei 129—130° C. Die zu einer farblosen Flüssigkeit geschmolzene Verbindung bleibt wie beim Thiosinnaminbromür einige Zeit durchsichtig klar und erstarrt dann krystallinisch. In diesem Körper verhält sich die an das Thiosinnamin angelagerte Atomengruppe BrCl wie eine Wasserstoffsäure.

Thiosinnaminbromochlorür-Platinchlorid $C_4H_8N_2SBrCl.PtCl_2$. Wird aus der wässerigen Lösung durch Fällung als ein langsam sich bildender, aus schön orangeglänzenden Blättchen oder Schuppen bestehender Niederschlag erhalten. Ist in Alkohol auch in heissem kaum löslich; in heissem Wasser löst er sich, wird aber dabei theilweise zersetzt. Ueber Schwefelsäure getrocknet, giebt der Körper bei 100° nichts ab.

Thiosinnaminbromochlorür-Goldbromid $C_4H_8N_2SBrCl.AuBr_3$. Versetzt man eine wässerige Lösung von Thiosinnamindibromür mit Goldchlorid, so entsteht erst ein gelber Niederschlag, der sich aber

nach ein paar Secunden in einen gleichförmig dunkelpurpurrothen krystallinischen Niederschlag umwandelt. Diese Umwandlung beruht auf dem Austausch von Brom und Chlor: $3C_4H_8N_2SBrBr + AuCl_3 = 3C_4H_8N_2SBrCl + AuBr_3$ und die beiden dabei entstehenden Producte geben mitsammen ein Goldsalz. Das Thiosinnaminbromochlorür-Goldchlorid giebt aus heissem Wasser umkrystallisirt ein schönes Präparat; man erhält beim Abkühlen die ganze Schale, bekleidet mit langen braunvioletten glänzenden Nadeln, die aber zur Analyse nicht geeignet sind, weil ein kleiner Theil sich zersetzt unter Abscheidung von Goldflittern, die man unter dem Mikroskop an den Krystallen haften sieht, und die beim Auflösen des Salzes in Weingeist zurückbleiben.

Bromthiosinnammoniumoxydhydrat. Bringt man in eine Lösung von Thiosinnamindibromür frisch gefälltes und gut gewaschenes Silberoxydhydrat, so sieht man das letztere in Bromsilber sich verwandeln, und die Flüssigkeit nimmt eine stark alkalische Reaction an: $C_4H_8N_2SBr_2 + AgHO = C_4H_8N_2SBr.HO + AgBr$. Im Wasserbade verdampft bleibt ein schwach gelblicher Syrup, der endlich noch weiter eintrocknet. Er schmeckt unangenehm bitter und etwas schrumpfend. Mit Salzsäure neutralisirt geht das Oxydhydrat wieder in das Thiosinnaminbromochlorür über und giebt dann mit Platinchlorid das schon beschriebene Salz. Mit Schwefelsäure neutralisirt, bleibt nach längerem Stehen über concentrirter Schwefelsäure ein dicker, langsam krystallinisch erstarrender Syrup.

Im Anschlusse an das Thiosinnamindibromür lassen sich einige Bemerkungen machen, über den Austausch *bestimmter Atome* bei chemischen Umsetzungen.

Betrachten wir etwa die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorammonium, so wissen wir nicht, und können aus der entstehenden Salzsäure nicht schliessen, ob der in ihr enthaltene Wasserstoff früher Bestandtheil des Salmiaks, oder ob er Bestandtheil der Schwefelsäure war. Im ersten Falle haben wir die Gleichung:

$$2(\underbrace{HCl}.NH_3) + \underbrace{H_2}SO_4 = 2HCl + (NH_4)_2SO_4,$$

wonach die Schwefelsäure den Salmiak *spaltet,* in jene binären Atomgruppen, aus denen er entstanden ist; im zweiten Falle haben wir die Umsetzung:

$$2(NH_4\underbrace{Cl}) + \underbrace{H_2}SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2HCl,$$

welche der Ausdruck eines *gegenseitigen Austausches* ist.

Das erwähnte *Thiosinnamindibromür* lässt uns, wenn wir einen Analogie-Schluss machen, erkennen, welche Reaction die richtige ist. Der Verf. hat in dieser Abhandlung nachgewiesen, dass der genannte Körper eine salmiakartige Verbindung ist, worin das Molekül einer Was-

serstoffsäure durch ein Molekül Brom ersetzt ist. Dadurch ist eine Verwechslung mit dem Wasserstoff in der Schwefelsäure nicht mehr möglich. Behandeln wir das Thiosinnamindibromür mit kalter concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich ein farbloses, an der Luft Nebel bildendes Gas, das in Wasser löslich ist, und dessen Lösung durch Chlorwasser braun gefärbt wird. Das auftretende Gas ist demnach Bromwasserstoff. Beim Thiosinnaminbromochlorür ist es Chlorwasserstoff. Die Mischung selbst wird nur unbedeutend bräunlich von freiem Brom. Wenn wir von diesem Körper, was wir wohl thun dürfen, auf den einfachen Salmiak zurückschliessen, so erkennen wir die zweite Gleichung (d. i. den doppelten Austausch) als richtig und die erste, nach welcher die Schwefelsäure den Salmiak spaltet, als falsch. *Der Wasserstoff der Salzsäure war demnach früher Bestandtheil der Schwefelsäure.*

Ueber die Existenz des Bleisuperchlorids.

Von J. Nicklès.

(Compt. rend. 63, 1118.)

Nach Sobrero und Selmi (Jahresber. 1850, 322) entsteht diese Verbindung, wenn man in gesättigte Kochsalzlösung Chlorblei bringt und dann Chlor hindurchleitet. Der Verf. wendet statt der Kochsalzlösung eine Lösung von Chlorcalcium an. Mit einer solchen Lösung von 40° Baumé entsteht eine Flüssigkeit, die 28 Proc. CaCl und 5,30 Proc. $PbCl_2$ enthält, entsprechend der Formel $PbCl_2 + 16CaCl$. Dieses Verhältniss bleibt dasselbe, wenn man Chlorcalcium im Ueberschuss anwendet, nur scheidet sich dann das letztere Salz, welches in der entstehenden Flüssigkeit weniger, als in Wasser löslich ist, allmälig in Krystallen ab und macht die Lösung breiartig. Diese enthält 7 Proc. $PbCl_2$ und 37 Proc. CaCl. Mit Chlorkalium erhält man nur 1,8 Proc. $PbCl_2$ und auch mit Kochsalz nicht mehr. Die folgenden Versuche wurden mit der Chlorcalciumverbindung ausgeführt. Die Lösung derselben wirkt in der Kälte auf MnCl nicht ein, beim Erwärmen entsteht Mangansuperoxyd. In der Wärme schwärzt und verkohlt sie Rohrzucker, Traubenzucker, dagegen wird ohne Verkohlung gelöst und erst nach längerer Zeit färbt sich die Lösung gelb. Dieselbe Reaction entsteht mit Inulin, aber nicht mit Mannit, Dulcit, Stärke und Dextrin. Blattgold wird von der Flüssigkeit unter Abscheidung von Chlorblei gelöst. Sie ist ohne Einwirkung auf salpetersaures Wismuth, giebt aber mit essigsaurem Blei einen weissen Niederschlag, welcher rasch gelb wird und sich beim Erhitzen in braunes PbO_2 verwandelt. Ein ähnlicher Niederschlag entsteht mit kohlensauren Alkalien. Auch destillirtes Wasser giebt einen braunen Nie-

derschlag von PbO_2, wenn man nur wenige Tropfen des Reagenzes in viel Wasser giesst ($PbCl_2 + 2HO = PbO_2 + 2HCl$), ist aber weniger Wasser vorhanden, so zersetzt die gebildete Salzsäure das PbO_2 und es entsteht PbCl. — Schüttelt man die Lösung des Superchlorids mit gut abgekühlter und mit Aether vermischter, syrupdicker Phosphorsäure, so erhält man eine weisse, salbenartige Masse, auf der gelbe Oeltropfen schwimmen; fügt man jetzt Wasser hinzu, so entstehen 3 Schichten, von denen die beiden oberen ätherisch sind und Bleisuperchlorid enthalten. Die schwerere von diesen beiden Schichten, die Oelconsistenz hat und gelb gefärbt ist, ist der *Bleisuperchlorid-Aether* (l'éther perchloro-plombique). Dieser Aether hält sehr energisch Phosphorsäure und Wasser zurück und da er sich leicht verändert, konnte er nicht rein erhalten werden. Er kann bis zu 8 Proc. $PbCl_2$ enthalten, vereinigt mit einer gewissen Anzahl von Aequivalenten Aether. Er giebt leicht Chlor ab und besitzt deshalb eine grosse Fähigkeit, Gold zu lösen. Blattgold verschwindet darin augenblicklich, indem es sich dem Anschein nach in ein weisses Skelett von Chlorblei verwandelt, welches allmälig niederfällt. Mit Morphin und Brucin giebt der Aether sehr schön rothe Färbungen, mit Anilin und seinen Homologen erzeugt das Superchlorid gefärbte, dem Rosanilin ähnliche Producte.

Vorläufige Notiz über Phenylen-Diäthyl-Aceton und Aethylen-Diäthylaceton.

Von G. Wischin.

(Mitgetheilt von Prof. Kolbe.)

Wird eine Lösung von Phtalsäurechlorid in Benzol tropfenweise mit Aethylzink versetzt, so erfolgt Zersetzung unter Bildung von Chlorzink und einer Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{24}H_{14}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_4)'' \\ (C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2 \\ C_2O_2\end{bmatrix}$. Sie steht ihrer Bildungsweise und Zusammensetzung nach zum Phtalsäurechlorid in demselben Verhältniss, wie das aus dem Benzoësäurechlorid mittelst Aethylzink gewonnene gemischte Aceton: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5 \\ C_4H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ zum Benzoësäurechlorid. Ich nenne sie, ihrer Zusammensetzung gemäss: *Phenylen-Diäthyl-Aceton.*

Sie schiesst aus ätherischer Lösung in grossen schönen Krystallen an, die bei 52° C. schmelzen.

Auf gleiche Weise entsteht aus dem Bernsteinsäurechlorid die Verbindung: $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)'' \\ (C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2 \\ C_2O_2\end{bmatrix}$ d. i. *Aethylen-Diäthyl-Aceton,* eine in Wasser untersinkende, für sich nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit von angenehmen Geruch.

Beide Körper sind indifferente Verbindungen. Ich versuche eben dieselben durch nascirenden Wasserstoff in die betreffenden Alkohole von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_4)'' \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2 \\ C_2\end{matrix}\right]O_2.2HO$ und $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)'' \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2 \\ C_2\end{matrix}\right]O_2.2HO$ zu verwandeln.

Vorläufige Notiz über Furfurinsäurealkohol.

Von C. Stalmann.

(Mitgetheilt von Prof. Kolbe.)

Es ist mir gelungen, durch Einwirkung von Na.riumamalgam auf Furfurinsäure den Alkohol dieser Säure zu gewinnen. Derselbe ist ein zähflüssiges lichtbraunes, allmälig sich dunkler färbendes Liquidum von der Zusammensetzung: $C_{10}H_5O_3.HO = \left.\begin{matrix}(C_8H_3O_2) \\ H_2\end{matrix}\right\}C_2O.HO$, welches ohne Zersetzung nicht destillirt werden kann. Er ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether, und scheint mit dem von Schmelz und Beilstein aus dem Furfurol erhaltenen Alkohol identisch zu sein. Ich bin noch mit einer genaueren Untersuchung desselben beschäftigt.

Ueber die chemische Constitution der Glycolamidsäuren.

Von H. Kolbe.

Heintz betrachtet die von ihm Glycolamidsäuren genannten Verbindungen als Derivate des Ammoniaks, worin die drei typischen Wasserstoffatome desselben der Reihe nach durch ein mit dem Radical der Glycolsäure isomeres Radical von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2 \\ H\end{matrix}\right\}O_2$ vertreten sind. Die Isomerie dieses Radicals mit dem der Glycolsäure besteht nach Heintz darin, dass in ersterem positiver, durch Metalle ersetzbarer Wasserstoff, in letzterem negativer Wasserstoff enthalten ist, was er symbolisch durch die beiden Formeln: $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2 \\ +H\end{matrix}\right\}O_2$ und $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2 \\ -H\end{matrix}\right\}O_2$ ausdrückt. Er nennt ersteres zur Unterscheidung von dem zweiten, dem Glycolyl, Aciglycolyl.

Nach seiner Auffassung sind die Monoglycolamidsäure (Amidoessigsäure), die Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure nach folgenden Formeln zusammengesetzt:

$$\underbrace{N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2 \\ +H\end{matrix}\right\}O_2 \\ H \\ H\end{matrix}\right.}_{\text{Glycolamidsäure (Amidoessigsäure)}} \qquad \underbrace{N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2 \\ +H\end{matrix}\right\}O_2 \\ \left.\begin{matrix}C_4H_2O_2 \\ +H\end{matrix}\right\}O_2 \\ H\end{matrix}\right.}_{\text{Diglycolamidsäure}} \qquad \underbrace{N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2 \\ +H\end{matrix}\right\}O_2 \\ \left.\begin{matrix}C_4H_2O_2 \\ +H\end{matrix}\right\}O_2 \\ \left.\begin{matrix}C_4H_2O_2 \\ +H\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right.}_{\text{Triglycolamidsäure.}}$$

Die erstere ist nach Heintz einbasisch, weil sie *ein* durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom in dem einen Aciglycolyl enthält, die Diglycol-

amidsäure zweibasisch, weil sie zwei und die Triglycolamidsäure dreibasisch, weil sie drei Aciglycolylradicale mit zwei resp. drei + Wasserstoffatomen enthalten.

Ich habe mich mit dieser Auffassung meines geehrten Freundes nie befreunden können. Da die mancherlei Bedenken, welche dagegen erhoben werden können, den Versuch, jene Verbindungen noch von einem andern Standpuncte aus zu betrachten, mindestens als nicht überflüssig erscheinen lassen, so habe ich geglaubt, auch meine Ansichten über die chemische Constitution derselben mittheilen zu sollen.

Ich halte nach wie vor daran fest, dass jene Monoglycolamidsäure eine der Monochloressigsäure, aus welcher sie durch einfache Substituirung hervorgeht, analoge Zusammensetzung hat, nämlich an Stelle des Chlors ein Atom Amid enthält, dass sie amidirte Essigsäure ist. Diese Ansicht habe ich durch die rationelle Formel: $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.HO$ ausdrücken wollen. Ich betrachte ferner die Glycolsäure als Essigsäure, in deren Methylradical ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Oxyl (HO_2) ersetzt ist, was folgende Formel ausdrücken soll: $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.HO$.

Die Bildung der *Diglycolsäure* ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, dass sie durch Vereinigung von 1 Atom Glycolsäure mit 1 Atom Monochloressigsäure unter Ausscheidung von Chlorwasserstoff entsteht. Ich stelle mir vor, dass das Chloratom der Monochloressigsäure sich mit einem der beiden typischen Wasserstoffatome des Oxymethyls der Glycolsäure verbindet, wodurch dieses zu Oxymethylen: $C_2\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right\}$ wird, und dass, während die beiden Gruppen: $[C_2O_2]O.HO$ und $[C_2O_2]O.HO$ der Glycolsäure und der Monochloressigsäure gleichwerthig sich zu einander gesellen, der aus der Chloressigsäure nach Austritt des Chloratoms übrig bleibende Rest: C_2H_2 mit dem Oxyl jenes Oxymethylens zu Oxymethyl zusammentritt, wodurch nun das zweiwerthige Radical: oxymethylirtes Methylen: $C_2\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}$ entsteht. Dieser Zersetzungsprocess wird kürzer durch folgende Gleichung interpretirt:

$$\left.\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.HO \\ C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.HO\end{matrix}\right\} = \underbrace{C_2\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2.2HO}_{\text{Diglycolsäure.}} + HCl$$

Hiernach ist die Diglycolsäure nichts anderes als Malonsäure, in deren Methylenradical 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Oxymethyl substituirt ist. Ich lasse eben Versuche darüber anstellen, ob es gelingt, aus Chlormalonsäure und Natriummethylat Oxymethylmalonsäure darzustellen, und ob diese, wie zu vermuthen, mit der Diglycolsäure identisch ist. Die Diglycolsäure als Oxymethylmalonsäure steht dann zur Malonsäure in demselben Verhältniss, wie die Oxymethylessigsäure (Methoxacetsäure von **Heintz**) zur Essigsäure.

Die Bildungsweise der *Diglycolamidsäure* aus Amidoessigsäure und Monochloressigsäure ist der der Diglycolsäure ganz analog, wenn man die Diglycolamidsäure als Methylamido-Malonsäure auffasst, wie folgende Gleichung ausdrückt:

$$\left.\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.HO \\ C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.HO\end{matrix}\right\} = \underbrace{C_2\left\{\begin{matrix}H\\ \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2.2HO}_{\text{Diglycolamidsäure.}} + HCl$$

Wenn die Diglycolamidsäure wirklich Malonsäure ist, in deren Methylen 1 Atom Methylamid die Stelle von 1 Atom Wasserstoff eingenommen

hat, so hat die Vermuthung grosse Wahrscheinlichkeit, dass dieselbe bei vorsichtigem Erhitzen mit Natron-Kalk in Methylamidoessigsäure (Sarkosin) und Kohlensäure zersetzt werden, oder als weiteres Zersetzungsproduct des Sarkosins Methylamin geben möge.

$$\underbrace{C_2\left\{\begin{matrix}H\\ \left.\begin{matrix}C_2H_3\\ H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\ C_2O_2\end{matrix}\right]O_2.2NaO}_{\text{Diglycolamidsaures Natron}}+NaO.HO=\underbrace{C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ \left.\begin{matrix}C_2H_3\\ H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.NaO}_{\text{Methylamidoessigs. Natron.}}+2NaO.C_2O_4$$

Die kürzlich von Heintz aus der Diglycolamidsäure erhaltene Nitrosodiglycolamidsäure betrachte ich nach der Formel: $C_2\left\{\begin{matrix}H\\ \left.\begin{matrix}C_2H_3\\ NO_2\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\ C_2O_2\end{matrix}\right]O_2.2HO$ zusammengesetzt, d. h. als Malonsäure, welche im Methylenradical 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Nitrosomethylamid substituirt enthält.

Die Entstehungsweise der *Triglycolamidsäure* ist wiederum der der Diglycolamidsäure analog, wie am deutlichsten die folgende Gleichung ausdrückt:

$$\left.\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H\\ \left.\begin{matrix}C_2H_3\\ H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\ C_2O_2\end{matrix}\right]O_2.2HO\\ C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.HO\end{matrix}\right\}=\underbrace{\left(C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}N\right)'''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\ C_2O_2\\ C_2O_2\end{matrix}\right]O_3.3HO}_{\text{Triglycolamidsäure.}}+HCl$$

Ich halte sie für eine Tricarbonsäure, deren dreiwerthiges Radical ein Derivat des Formyls $(C_2H)'''$ ist, und das Wasserstoffatom des letzteren durch Dimethylamid ersetzt enthält.

Obige Betrachtungsweise der chemischen Constitution der Glycolamidsäuren regt die Frage an, wie sich Monochloressigsäure gegen andere Amidosäuren z. B. Asparaginsäure, Tyrosin, Amidobenzoësäure, verhalten möge; hierüber werden in meinem Laboratorium eben Versuche angestellt.

Folgende Zusammenstellung der rationellen Formeln der obigen Verbindungen wird ihren Zusammenhang am besten veranschaulichen:

Essigsäure	$(C_2H_3)[C_2O_2]O.HO$
Monochloressigsäure	$C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.HO$
Oxyessigsäure (Glycolsäure)	$C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.HO.$
Amidoessigsäure (Monoglycolamidsäure)	$C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.HO$
Methylamidoessigsäure (Sarkosin)	$C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ \left.\begin{matrix}C_2H_3\\ H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.HO$
Diglycolsäure	$C_2\left\{\begin{matrix}H\\ C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\ C_2O_2\end{matrix}\right]O_2.2HO.$
Diglycolamidsäure	$C_2\left\{\begin{matrix}H\\ \left.\begin{matrix}C_2H_3\\ H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\ C_2O_2\end{matrix}\right]O_2.2HO$
Nitrosodiglycolamidsäure	$C_2\left\{\begin{matrix}H\\ \left.\begin{matrix}C_2H_3\\ NO_2\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\ C_2O_2\end{matrix}\right]O_2.2HO$
Triglycolamidsäure	$\left(C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}N\right)'''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\ C_2O_2\\ C_2O_2\end{matrix}\right]O_3.3HO.$

Ueber die chemische Constitution der Harnstoffe.

Von H. Kolbe.

Fast allgemein wird der Harnstoff mit Carbamid für identisch gehalten. Ich habe diese Ansicht nie getheilt, und hege auch jetzt noch die Ueberzeugung, dass beide nur metamere Verbindungen sind, und dass das wirkliche Carbamid, welches zur Zeit noch eben so wenig bekannt ist, wie das isomere cyansaure Ammoniak, gleich diesem letztern, sich durch Umlagerung der Bestandtheile in Harnstoff umsetzt. Ich will von den Thatsachen, welche gegen die Annahme sprechen, dass Harnstoff Carbamid sei, ohne weitere Argumentation hier nur einige kurz anführen. Es gehören dahin der für das Amid der Kohlensäure unwahrscheinliche basische Character des Harnstoffs, die Entstehung und Zusammensetzung des Biurets, verschiedene mit jener Annahme schwer in Einklang zu bringende Bildungsweisen und das chemische Verhalten der isomeren zusammengesetzten Harnstoffe.

Auf Grund solcher Erwägungen habe ich schon im Jahre 1860 in meiner Abhandlung[1] „über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen" die Ansicht ausgesprochen, der Harnstoff sei ein Monoamin, und enthalte eines der drei typischen Wasserstoffatome durch ein Ammonium vertreten, in welchem das Kohlensäureradical: C_2O_2 die Stelle zweier Wasserstoffatome einnehme, wie die Formel $\left.\begin{matrix}(C_2O_2,H_2)N \\ H_2\end{matrix}\right\} N$ ausspricht.

Als ich wenige Jahre später mit Dr. Volhard bei Gelegenheit seiner Versuche über die künstliche Darstellung des Sarkosins öfter jenen Gegenstand besprach, äusserte derselbe die Vermuthung, dass das im Harnstoff an Stelle eines typischen Ammoniak-Wasserstoffatoms fungirende Radical nicht ein Ammonium von obiger Zusammensetzung sei, sondern das damit isomere Radical der Carbaminsäure: $(C_2O_2)H_2N,O\,HO$ sein möchte.

Die Richtigkeit dieser Auffassung war mir auf der Stelle so einleuchtend, dass ich dieselbe sofort adoptirte, und ich habe von der Zeit an in meinen Vorlesungen über organische Chemie den Harnstoff immer als Ammoniak beschrieben, in welchem das Carbaminsäureradical: $(C_2O_2)H_2N$ für ein typisches Wasserstoffatom fungirt. Unter Carbaminsäureradical verstehe ich die ungesättigte einwerthige Verbindung des zweiwerthigen Kohlensäureradicals: C_2O_2, welche entsteht, nachdem die Sättigungscapacität desselben durch Vereinigung mit 1 Atom Amid zur Hälfte befriedigt ist. Die Formel für den Harnstoff: $\left.\begin{matrix}(C_2O_2)H_2N \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$ mag diesem Gedanken einen symbolischen Ausdruck geben.

Geht man in Gedanken die Eigenschaften, die verschiedenen Bildungsweisen und das chemische Verhalten der Harnstoffe durch, so stösst man auf kein einziges Factum, welches sich mit jener Hypothese nicht befriedigend und ungezwungen interpretiren lässt.

Da die amidirten Derivate selbst starker Säuren basische Eigenschaften haben, so ist leicht begreiflich, dass ein Ammoniak, welches wie der Harnstoff ein Atom Wasserstoff durch ein amidirtes Radical vertreten enthält, sich ebenfalls noch mit Säuren zu Salzen vereinigen kann, wennschon die Ammoniake, worin ein gewöhnliches Sauerstoffsäure-Radical die Stelle von Wasserstoff einnimmt, indifferente Verbindungen oder gar mit schwach sauren Eigenschaften begabt sind. Nach Analogie dieser letzteren darf man annehmen, dass das wirkliche Carbamid: $\left.\begin{matrix}C_2O_2 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$ ebenfalls ein indifferenter Körper ist.

---

1) Ann. Chem. Pharm. 113, 327.

Die Entstehung des Harnstoffs aus Cyanamid ist leicht mit obiger Vorstellungsweise zu erklären, wie folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2N \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Cyanamid.}} + 2HO = \underbrace{\left.\begin{matrix} (C_2O_2)H_2N \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Harnstoff.}}$$

Die Elemente des Cyans im Cyanamid theilen sich hier, wie in andern Fällen, in die Bestandtheile des Wassers unter Erzeugung von C_2O_2 und H_2N, die zusammen das Carbaninsäureradical bilden.

Bei der Umwandlung des cyansauren Ammoniaks und des wirklichen Carbamids in Harnstoff muss man bei letzterem ebenso wie bei ersterem eine Umsetzung der constituirenden Bestandtheile annehmen, im Sinne folgender Gleichungen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_4N \end{matrix}\right\} N}_{\text{cyansaures Ammoniak}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} (C_2O_2)H_2N \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Harnstoff}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Carbamid}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} (C_2O_2)H_2N \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Harnstoff.}}$$

Die Entstehung des Harnstoffs aus Carbaminsäureäther und Ammoniak nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{(C_2O_2)H_2N,O.C_4H_5O}_{\text{Carbaminsäure-Aether}} + H_3N = \underbrace{\left.\begin{matrix} (C_2O_2)H_2N \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Harnstoff}} + C_4H_5O.HO$$

ist der anderer Säureamide aus den betreffenden Aethern und Ammoniak ganz analog.

Das Biuret ist als Ammoniak aufzufassen, worin 2 Atome Wasserstoff durch 2 Atome des Carbaminsäureradicals substituirt sind:

$$2\left\{\underbrace{\left.\begin{matrix} (C_2O_2)H_2N \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Harnstoff}}\right\} = \underbrace{\left.\begin{matrix} (C_2O_2)H_2N \\ (C_2O_2)H_2N \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Biuret.}} + H_3N$$

Die gewöhnlich dafür aufgestellte Formel: $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ H_5 \end{matrix}\right\} N_3$ hat an und für sich geringe Wahrscheinlichkeit.

Die zusammengesetzten Harnstoffe, welche aus Cyansäurehydrat oder einem Cyansäureäther und primären oder secundären Ammoniaken entstehen, sind gleichfalls einfache Substitutionsproducte des Ammoniaks. Ihre Entstehung ist leicht zu interpretiren. Ein typisches Wasserstoffatom jener Ammoniake wird jedesmal durch das primäre oder secundäre Carbaminsäure-Radical substituirt, welches durch voraufgehende unmittelbare Vereinigung dieses Wasserstoffatoms mit Cyansäurehydrat oder Cyansäureäther entstanden ist, wie folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} (C_2O_2) \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Cyansäure-hydrat}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Aethylamin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} (C_2O_2)H_2N \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Aethylharnstoff}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Cyansäure-äther}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Ammoniak}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} (C_2O_2)C_4H_5,HN \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Aethylharnstoff.}}$$

Obige Erklärung setzt das Vorhandensein von mindestens *einem* typischen Wasserstoffatome in jenen Ammoniaken voraus, und es kann deshalb ein tertiäres Ammoniak wie Triäthylamin, welches keinen substituirbaren Wasserstoff mehr enthält, mit Cyansäurehydrat oder einem Cyansäureäther keinen Harnstoff mehr geben, was die Erfahrung bestätigt.

Fasst man dagegen den Harnstoff als Carbamid auf, so ist nicht zu verstehen, weshalb nicht Triäthylamin eben so gut wie Diäthylamin mit Cyansäureäther sich zu Harnstoff vereinigt, und weshalb in diesem Falle nicht Tetraäthylharnstoff entsteht, nämlich:

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ (C_4H_5)_2 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Die Spaltung, welche die Harnstoffe durch Kalihydrat erfahren, besteht unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente von zwei Atomen Wasser in der Abtrennung der Gruppe des Carbaminsäureradicals von der Ammoniakgruppe. Letztere wird unter Aufnahme von 1 Atom Wasserstoff wieder zu einem Ammoniak, erstere zu Kohlensäure und ebenfalls zu einem Ammoniak.

Jene beiden Aethylharnstoffe, wovon der eine aus Cyansäurehydrat und Aethylamin, der andere aus Cyansäureäther und Ammoniak entsteht, müssen beim Erhitzen mit Kalihydrat die nämlichen Zersetzungsproducte liefern. Dagegen müssen der Diäthylharnstoff, welcher aus Cyansäureäther und Aethylamin hervorgeht:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Cyansäure-Aether}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Aethylamin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} (C_2O_2)C_4H_5,HN \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Diäthylharnstoff}}$$

und die isomere Verbindung, welche aus Cyansäurehydrat und Diäthylamin entsteht:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Cyansäure-hydrat}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Diäthylamin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} (C_2O_2)H_2N \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Diäthylharnstoff}}$$

verschiedene Zersetzungsproducte geben, jener neben Kohlensäure 2 Atome Aethylamin, dieser 1 Atom Diäthylamin und 1 Atom Ammoniak, wie längst schon die Erfahrung gelehrt hat.

Ich lasse eben Versuche anstellen, ob es gelingt, die beiden typischen Wasserstoffatome im Harnstoff direct durch Aethyl zu ersetzen. Erhitzen des Harnstoffs mit Jodäthyl führt hier nicht zum Ziele, weil der Harnstoff und voraussichtlich auch die äthylirten Harnstoffe geringe Verwandtschaft zur Jodwasserstoffsäure haben. Ich erwarte aber, dass durch Behandlung des Harnstoffs mit salpetersaurem Aethyloxyd Aethylharnstoff entsteht. Bei diesem Processe bleiben voraussichtlich die beiden dem Carbaminsäureradical angehörenden Wasserstoffatome unberührt.

Die Umwandlung des Cyansäurehydrats mit Aethylendiamin in Aethylenharnstoff ist leicht durch folgende Gleichung zu interpretiren:

$$\underbrace{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N \end{matrix}}_{\text{2 At. Cyansäurehydrat}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Aethylendiamin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} (C_2O_2)H_2N \\ (C_2O_2)H_2N \\ C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Aethylenharnstoff}}$$

Das *Kreatin* halte ich für einen Harnstoff, in welchem eines seiner typischen Wasserstoffatome durch das Radical der Methylamidoessigsäure (Sarkosin) vertreten ist, wie folgende Formel ausdrückt:

$$\text{Kreatin: } C_8H_9N_3O_4 = \left.\begin{array}{r}(C_2O_2)H_2N \\ C_2\left\{\begin{array}{l} H_2 \\ \left.\begin{array}{l}C_2H_3 \\ H\end{array}\right\}N \end{array}\right\} C_2O_2 \\ H\end{array}\right\} \mathbf{N}$$

Setzt man in dieser Formel an Stelle des symbolischen Ausdrucks für das Radical des Sarkosins das kürzere Zeichen Sr, so hat man die einfachere Harnstoffformel:

$$\left.\begin{array}{r}(C_2O_2)H_2N \\ Sr \\ H\end{array}\right\}\mathbf{N}.$$

Die Spaltung, welche das Kreatin beim Kochen mit Barytwasser erleidet, in Harnstoff und Sarkosin, ist nach dieser Auffassung leicht verständlch:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}(C_2O_2)H_2N \\ Sr \\ H\end{array}\right\}\mathbf{N}}_{\text{Kreatin}} + 2HO = \underbrace{\left.\begin{array}{r}(C_2O_2)H_2N \\ H \\ H\end{array}\right\}\mathbf{N}}_{\text{Harnstoff}} + \underbrace{SrO.HO}_{\text{Sarkosin.}}$$

Die Umwandlung des Kreatins in Kreatinin erklärt sich mit der Annahme, dass dabei aus dem Carbaminsäure-Radical unter Bildung und Verlust von 2 Atomen Wasser Cyan wird:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}(C_2O_2)H_2N \\ Sr \\ H\end{array}\right\}\mathbf{N}}_{\text{Kreatin}} - 2HO = \underbrace{\left.\begin{array}{r}C_2N \\ Sr \\ H\end{array}\right\}\mathbf{N}}_{\text{Kreatinin.}}$$

Hiernach wäre das Kreatinin ein Cyanamid, worin das Sarkosinradical an Stelle von 1 Atom Wasserstoff fungirt.

Ueber die Gase, welche durch Erhitzen von trocknen Körpern entfernt werden können. Von Dr. E. Blumtritt. — Der Verf. unternahm die Versuche auf Veranlassung des Prof. Reichardt, um Aufschluss zu erhalten über den Einfluss des Absorptionsvermögens der Bodenarten für Gase auf die Fruchtbarkeit derselben. Er dehnte seine Untersuchungen auf eine Menge solcher fester Substanzen aus, die auch nicht in directem Connex mit dem eigentlichen Untersuchungszweck standen. Die Untersuchungsmethode bestand darin, dass er die Gase, die feste Substanzen beim Liegen an der Luft absorbirt hatten, durch Erwärmen austrieb, und dann ihre Menge bestimmte. Er benutzte dazu ein Röhrchen, in das die zu untersuchende gewogene Substanz durch Aufklopfen möglichst dicht eingefüllt wurde. Dann wurde ein genau passendes feines Eisendrahtnetz auf die Substanz fest aufgedrückt (um das Uebergehen fester Theilchen beim Erhitzen zu vermeiden) und das ganze mit einem zweimal durchbohrten Kautschuckpfropfen geschlossen. In der einen Durchbohrung befand sich ein Gasentwicklungsrohr, in der andern eine Kugelröhre, deren unteres Ende durch einen Eisendraht, an dem sich etwas Wachs befand, geschlossen werden konnte. Die Kugelröhre wurde mit Quecksilber gefüllt und das Entwicklungsrohr unter Quecksilber getaucht. Dann wurde der Eisendraht in die Höhe gezogen, und das ausfliessende Quecksilber verdrängte die Luft in der Röhre und dem Entwicklungsrohr. Nachdem der ganze Apparat mit Quecksilber angefüllt, wurde die Kugelröhre wieder verschlossen, die Entwicklungsröhre mit einem Endiometer in Verbindung gesetzt und die Substanz in einem Paraffinbad bis auf 140° C. erhitzt, so lange bis keine Gasblasen mehr kamen. Der Verf. hatte sich vorher davon überzeugt, dass das Queck-

silber beim Erhitzen für sich kein Gas entwickelte. In dem Endiometer wurde die Kohlensäure durch Absorption, der Sauerstoff, wenn er in grösserer Menge vorhanden, durch Verpuffung, wenn er nur in geringer Menge vorhanden, durch Absorption mit Pyrogallussäure bestimmt. Kohlenoxyd wurde durch Absorption einer ammoniakalischen Lösung von schwefligsaurem Kupferoxydul bestimmt. Ammoniak in einer besondern Probe mit Kalihydrat ausgetrieben, und dann noch die Salpetersäure nach der Methode von Siewert bestimmt.

Folgende Tabelle giebt die erhaltenen Resultate. Die Zahlen sind das Mittel aus mehreren manchmal recht stark von einander differirenden Versuchsresultaten.

Substanz.	100 Grm. gaben Ccm. Gas	100 Vol. gaben Volum. Gas	100 Volumina der Gase enthielten			
			Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
Gewöhnliche Holzkohle	164,21	—	100	0	0	0
Dieselbe angefeuchtet u. wieder getrocknet	140,11	59,0	85,6	2,12	9,15	3,13
Kohle von Populus pyramidalis	466,95	195,4	83,60	0	16,50	0
Kohle von Alnus glutinosa	287,07	109,9	88,27	0	5,42	6,31
Kohle von Traxinus excelsior	437,00	159,0	76,03	14,87	9,10	0
Thierkohle	84,43	91,3	54,19	0	45,81	0
Dieselbe mit HCl gereinigt	178,01	102,3	93,66	0	6,34	0
Torf	162,58	—	44,44	4,60	50,96	0
Gartenerde, feucht	13,70	19,9	64,34	2,85	24,06	8,75
„ lufttrocken	38,28	53,6	64,70	2,04	33,26	0
Eisenoxydhydrat, käufliches	251,59	275,0	33,26	1,43	65,31	0
Dasselbe frisch gefällt, lufttrocken	375,54	308,6	26,29	3,85	69,86	0
„ heiss ausgewaschen	250,82	350,9	18,90	0,91	80,19	0
„ schwach geglüht	39,88	55,5	64,85	11,59	23,56	0
Eisenoxyd, durch Glühen dargestellt	39,4	52,4	82,87	13,41	3,72	0
Thonerde, lufttrocken	69,02	82,0	40,60	0	59,40	—
„ bei 100° getrocknet	10,83	13,6	83,09	16,91	0	—
Braunstein	10,59	26,9	59,86	10,00	30,14	—
Bleioxyd	7,38	24,4	90,17	9,83	0	—
Thon	32,89	—	64,72	20,83	14,45	—
Thon, lange an der Luft gelegen	25,58	39,05	70,17	4,71	25,12	—
Thon, wenig befeuchtet	28,62	35,08	59,59	6,39	34,02	—
Flussschlamm, lufttrocken	40,53	48,07	67,69	0	18,61	13,70
Derselbe, wenig befeuchtet	24,12	29,2	67,34	0	30,56	2,10
„ wieder lufttrocken	26,52	30,05	67,40	9,09	16,07	7,44
Schlämmkreide	38,98	48,0	74,49	15,49	16,02	—
Kohlensaurer Kalk, gefällt	51,53	52,0	77,37	15,09	7,54	—
Kohlensaurer Barit	16,77	30,8	86,56	13,44	0	—
Kohlensaurer Strontian	54,09	58,5	83,58	13,39	3,03	—
Kohlensaure Magnesia	729,21	124,9	63,92	6,72	29,36	—
Gyps, fein zerrieben	17,26	—	80,95	19,05	0	—

Die Bestimmungen von Ammoniak ergaben bei den verschiedenen Substanzen zwischen 0,1 Proc. bis 0,5 Proc. schwankende Mengen. Salpetersäure wurde niemals gefunden.

Aus diesen Zahlen folgert der Verf., dass die durch Erhitzen trockener Substanzen ausgetriebenen Gase selten (beim Gyps) die Mischungsverhältnisse der atmosphärischen Luft repräsentiren. Der Stickstoff wird immer in grösserer Quantität verdichtet als der Sauerstoff, der sich manchmal nur

in Spuren in den Gasgemengen fand. Die Kohlensäure wird von allen festen Substanzen in grösserer Menge aus der Luft condensirt. Besonders auffällig ist das Bindungsvermögen der Thonerde, des Eisenoxyds und des Thons für die Kohlensäure. Thon- und Eisenoxydhaltiger Boden verdankt wahrscheinlich dieser Eigenschaft einen Theil seiner Fruchtbarkeit. Kohlenoxyd wurde nur bei solchen Körpern gefunden, in denen organische Substanzen langsam sich oxydiren. Ammoniak findet sich in verhältnissmässig geringer Menge[1]) gegenüber dem starken Absorptionsvermögen der meisten Substanzen für diesen Körper. Durch Befeuchten der lufttrocknen Substanzen und wieder Trocknen derselben wird ihr Absorptionsvermögen verändert, eine Eigenschaft, die vielleicht bei der Function des Regens für die Fruchtbarkeit in Betracht kommt. Die bei der Kohle erhaltenen Resultate harmoniren nicht mit den früher von Saussure erhaltenen Zahlen.

(Zeitschr. d. deut. Landw.)

Ueber Taurocholsäure. Von J. Parke. Zur Darstellung der Taurocholsäure wurde der alkoholische, entfärbte Auszug von Hundegalle zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und durch Aether taurocholsaures Alkali gefällt. Aus der wässerigen Lösung des letzteren wurde durch Bleiessig und wenig Ammoniak taurocholsaures Blei gefällt, die Lösung desselben in kochendem absolutem Alkohol durch Schwefelwasserstoff gefällt, und das bei mässiger Wärme auf ein kleines Volum gebrachte Filtrat mit einem grossen Ueberschuss von Aether versetzt. Der syrupartige Niederschlag von freier Taurocholsäure geht nach einiger Zeit grossentheils in feine, seideglänzende, nadelförmige Krystalle über. — Die trockne Taurocholsäure kann ohne Zersetzung weit über 100° erhitzt werden. Wird sie im zugeschmolzenen Rohr mehrere Tage lang mit Wasser auf 100° erhitzt, so zerlegt sie sich in Cholalsäure und Taurin.

(Medicin.-chem. Untersuchungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie zu Tübingen. 1, 160.)

Ueber die specifische Drehung des Harnzuckers. Von F. Hoppe-Seyler. Verf. fand die specifische Drehung eines farblosen, asche- und wasserfreien Harnzuckers für die einzelnen Spectrallinien

C	D	E	b	F
42°,45	53°,45	67°,9	71°,8	81°,3?

Da die Drehung für die Linie D stets übereinstimmt mit den Drehungen, welche man bei Lampenlicht vermittelst der Uebergangsfarbe bestimmt, α welchen Biot das Zeichen j beigefügt hat, so stimmt des Verf. Bestimmung ziemlich genau mit der Drehung, welche Mitscherlich für Traubenzucker angiebt, während Berthelot für trocknen Zucker bedeutend abweichend $[\alpha]j = +56°$ angiebt. Eine reine concentrirte Lösung dieses Zuckers lässt sich nur mit reinem Harnzucker darstellen, indem sämmtliche andere natürlichen oder künstlichen Traubenzucker entweder Dextrin oder Fruchtzucker enthalten, von welchen ersteres auch nicht durch absoluten Alkohol vollständig entfernt werden kann.

(Medicin.-chem. Untersuchungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie zu Tübingen. 1, 163.)

Characteristische Reactionen der Rosanilin- und Rosatoluidinsalze. Von Albert Roussille. — Erhitzt man eine alkoholische Lösung von salzsaurem Rosatoluidin mit Kali einen Tag lang in einem zugeschmolzenen Gefässe auf 180°, so erhält man eine gelbliche Lösung, die auf Zusatz von

---

1) Die gefundene Menge ist doch wohl nicht so gering, wenn man die geringe Quantität des in der Luft vorhandenen Ammoniaks berücksichtigt, was gewiss von grosser Wichtigkeit für die Ernährung der Pflanze ist. (A.)

Wasser sich entfärbt, während das Rosanilin in weissen, leicht rosa gefärbten Flocken gefällt wird. Der gewaschene Niederschlag wird fast weiss, wenn man ihn vor dem Lichte schützt, an der Luft aber wird er violett. Auch die Waschwasser, welche anfangs fast farblos sind, wurden im directen Sonnenlichte violett. — Die Rosanilinsalze liefern bei gleicher Behandlung eine ebenfalls gelbliche Flüssigkeit, aber nach Zusatz von Wasser bleibt das freie Rosanilin durch Chrysanilin stark gelb gefärbt. Die Waschwasser sind ebenfalls stark gelb gefärbt. Der gewaschen Niederschlag bleibt gelb, an der Luft und am Lichte wird er orangeroth. Die Waschwasser färben sich blau, wenn sie einen Tag lang den directen Sonnenlichtstrahlen ausgesetzt werden. — Natron giebt dieselben Reactionen wie Kali. — Erhitzt man Rosatoluidinsalze mit Glycerin und etwas Alkohol mehrere Tage in zugeschmolzenen Röhren auf 180°, so erhält man eine schön rothe Lösung, welche mit dem vierfachen Volum Wasser keinen Niederschlag giebt, fügt man aber eine hinreichende Menge Ammoniak hinzu, so entsteht ein reichlicher Niederschlag einer intensiv violetten Substanz und die Waschwasser sind gleichfalls violett. — Die Rosanilinsalze, in derselben Weise behandelt, werden rothbraun gefällt und die Waschwasser werden gelbbraun. — Die Lösungen der in der Färberei angewandten Rosanilinsalze besitzen immer einen schwach gelblichen Schein, den die Lösungen der Rosatoluidinsalze niemals zeigen. Wenn man das Färbungsvermögen der Rosanilinsalze mit 100 bezeichnet, so dürfte das der Rosatoluidinsalze 140 sein. Die Salze des Rosanilins sind auch weniger löslich in Wasser, als die des Rosatoluidins und endlich wird das Rosatoluidin von Alkalien weit leichter in Freiheit gesetzt, als das Rosanilin.

(Bull. soc. chim. 6. Nov. 1866, 354.)

Ueber das Verhalten der Kieselsäure zu Ammoniakliquor. Von Richard Pribram. — Der Verf. hat die Versuche von Wittstein (diese Zeitschr. N. F. 2, 640) fortgesetzt und ist zu folgenden Resultaten gelangt:

1. Sowohl die wasserfreie natürliche und künstliche als auch die wasserhaltige Kieselsäure werden von Ammoniak aufgenommen, aber in sehr verschiedenem Grade, dergestalt, dass die natürliche wasserfreie[1]) (Quarz) 6000, die künstliche wasserfreie gegen 260, die trockne wasserhaltige ($SiO_3 + 2HO$) gegen 330 und die gallertartige Kieselsäure gegen 140 Th. Ammoniak von 10 Proc. bedarf. (Bei den beiden wasserhaltigen Arten bezieht sich das angegebene Löslichkeitsverhältniss ebenfalls auf die wasserfreie Säure.)

2. Werden diese Lösungen der Luft ausgesetzt, so lassen sie ungeachtet des dabei stattfindenden grossen Ammoniakverlustes die Kieselsäure nicht wieder fallen, sondern bleiben klar und wenn sie keine Reaction auf freies Ammoniak mehr geben, befinden sich Base und Säure darin in dem der Formel $NH_4O,4SiO_3$ entsprechenden Verhältniss.

3. Durch Kochen der Lösungen entweichen ungefähr $^{19}/_{20}$ des noch vorhandenen Ammoniaks, aber gleichfalls ohne Ausscheidung von Kieselsäure und in der rückständigen Flüssigkeit stehen nun Base und Säure ungefähr in dem Verhältniss von 1 Aeq. zu 80 Aeq.

---

1) Die Löslichkeit des Quarzes wurde durch Verdunsten des damit geschüttelten Ammoniaks in einer Glasschale und Wägen des geglühten Rückstandes bestimmt. 17,7 Grm. hinterliessen so 0,003 Grm. Rückstand. Dass eine solche Bestimmung kein genaues Resultat geben, ja nicht einmal die Löslichkeit des Quarzes überhaupt darthun kann, beweisen die Versuche von Souchay (diese Zeitschr. N. F. 1, 688), nach denen Ammoniak beim Verdunsten in Glasgefässen stets einen beträchtlichen, von den Bestandtheilen des Glases herrührenden Rückstand hinterlässt. Souchay erhielt beim Verdunsten von 300 Cc. Ammoniak 0,0314 Grm. Rückstand, das macht auf 17 Cc. 0,0018 Grm., also mehr als die Hälfte der vom Verf. gefundenen Menge aus. F.

4. Lässt man die Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur eintrocknen, so enthält die trockne Masse Base und Säure in dem nämlichen Verhältnisse, wie in der gekochten Lösung, aber ihre Löslichkeit in Wasser hat sie so weit verloren, dass letzteres nur noch Spuren davon aufnimmt.
(Wittstein's Vierteljahresschr., 1867, 16, 30.)

Notiz über krystallisirten oxalsauren Kalk. Von Em. Monier. — Zur Darstellung derselben braucht man nur eine verdünnte Lösung von Oxalsäure (2—3 Grm. in 100 Grm. Wasser) vorsichtig auf eine specifisch schwerere Lösung von Zuckerkalk zu schichten. Durch langsame Vereinigung bildet sich dann ein sehr schön krystallisirtes Salz. — Nach derselben Methode lässt sich auch die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in sehr schönen Krystallen erhalten. (Compt. rend. 63, 1013.)

Ueber einige Eigenschaften des Chlorschwefels. Von Chevrier. — 1. *Einwirkung von Phosphor auf Chlorschwefel.* Nach Wöhler und Hiller (Ann. Ch. Pharm. 93, 274) bildet sich bei dieser Reaction Phosphorsulfochlorid PCl_3S und Phosphorchlorür PCl_3. Da das Phosphorchlorür erst durch die Einwirkung von Phosphor auf das zuerst gebildete Sulfochlorid entsteht, so lässt sich dessen Bildung durch Vermeidung eines Ueberschusses an Phosphor fast vollständig verhindern und doch nahezu die ganze Menge des Chlorschwefels in Sulfochlorid verwandeln. Man verfährt zu dem Zwecke auf folgende Weise: In einem geräumigen, 7—8 Liter fassenden Ballon werden 3 Aeq. Chlorschwefel bis zum Beginn des Siedens erhitzt und dann 1 Aeq. Phosphor in kleinen Stücken hinzugesetzt. Bei jedem neuen Zusatze geräth die Flüssigkeit ins Sieden, aber die Geräumigkeit des Kolbens verhindert, dass die schweren Dämpfe bis an die Mündung des Halses gelangen, die man übrigens noch mit einem Trichter lose verschliessen kann. Nach jedem Zusatze von Phosphor schüttelt man die Flüssigkeit. Die gelbe Flüssigkeit wird schliesslich der Destillation unterworfen, wobei man die kleine, unter dem Siedepuncte des Phosphorsulfochlorids 125° übergehende Quantität bei Seite lässt. Auf diese Weise lässt sich in einem Tage leicht ½ Liter, d. i. mehr als 800 Grm. des Sulfochlorids darstellen.

2. *Einwirkung von Arsenik auf Chlorschwefel.* Der Versuch wurde in derselben Weise mit 3 Aeq. Chlorschwefel und 1 Aeq. Arsenik ausgeführt und schliesslich eine gelbliche Flüssigkeit erhalten, welche beim Erkalten Schwefel theils in langen matten prismatischen Nadeln, theils in sehr glänzenden, ziemlich grossen Octaëdern abschied. Die Flüssigkeit ging vollständig bei 130° über und war reines Arsenchlorür. Ein Sulfochlorid hatte sich nicht gebildet. Diese Methode ist zur Darstellung des Arsenchlorürs viel bequemer, als die directe.[1] (Compt. rend. 63, 1003.)

Einwirkung von Alkalien auf die Ferro- und Ferricyanide des Eisens. Von William Skey. — Es wird gewöhnlich angenommen, dass die Farbe des Berliner und Turnbull's Blau durch Alkalien sofort zerstört werde. Der Verf. findet, dass im Gegentheil durch Zusatz einer sehr schwachen Lösung von kaustischem oder kohlensaurem Alkali die Intensität der Farbe so beträchtlich zunimmt, dass sie der des Indigblaus nahe kommt.
(Chem. News, Dec. 14, 1866, 280.)

Ueber die Zusammensetzung der Knochen des Menschen und verschiedener Thiere. Von Dr. Zalesky. — Die geringe Uebereinstimmung der bisher vorhandenen Knochenanalysen erklärt Verf. durch den Umstand,

---

1) Es scheint dem Verf. unbekannt geblieben zu sein, dass dieser Versuch mit demselben Resultate bereits 1850 von Wöhler ausgeführt ist (s. Ann. Chem. Pharm. 74, 114). F.

dass die Knochen von sehr verschiedener Reinheit gewesen seien. In der Asche vollständig, bis zum Verschwinden jeder Chlorreaction mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschener Knochen fand Verf. doch noch Chlorverbindungen, und zwar einestheils solche, die durch kochendes Wasser der Asche entzogen werden — Verf. meint Chlorkalium und Chlornatrium — anderntheils solche, die nur durch Salpetersäure gelöst werden. — Die analysirten Knochen wurden zuerst mechanisch gereinigt, dann mit Wasser, Alkohol und Aether vollständig erschöpft und bei 130° getrocknet. Durch Veraschung wurde das Verhältniss der organischen zur anorganischen Substanz bestimmt. Den Fluorgehalt bestimmte Verf. durch Erwärmen einer abgewogenen Menge von Knochenasche mit concentrirter Schwefelsäure und einer abgewogenen Menge von schwerschmelzbarem Kaliglas in einer von Wasserdampf freien Atmosphäre. Aus der Gewichtsabnahme, welche das Glas dabei erfährt, wurde der Fluorgehalt berechnet unter der Voraussetzung, dass das Glas soviel Kieselsäure verloren habe, als das vorhandene Fluor zur Bildung von Fluorsilicium bedarf. Von concentrirter Schwefelsäure wird solches Kaliglas nicht angegriffen. Folgende Tabelle enthält die Mittelwerthe aus des Verf. Analysen:

Thierart.	In 100 Grm. Knochen		In 100 Grm. Knochenmehl.					
	Anorgan. Substanz	Organ. Substanz	Kohlensäure	Chlor	Phosphors. Magnesia	Phosphors. Kalk	Kalk an Cl, Fl, CO_2 geb.	Fluor
Ochse	67,98	32,02	6,197	0,200	1,0237	86,0961	7,3569	0,300
Mensch	65,44	34,56	5,734	0,183	1,0392	83,8886	7,6475	0,229
Testudo graeca	63,05	36,95	5,276	0	1,3568	85,9807	6,3188	0,204
Meerschweinchen	65,30	34,70		0,133	1,0545	87,3791	7,0269	
Foss. Rhinoceros. Zahnschmelz								0,284

Daraus ergiebt sich, dass sowohl das Verhältniss von organischer zu anorganischer Substanz, als auch das Verhältniss der einzelnen Bestandtheile der letzteren bei den untersuchten Thieren ein ziemlich constantes ist. Die Quantität des Fluors ist nach des Verf.'s Versuchen weit geringer als nach älteren Versuchen. Die Quantität des nicht an Phosphorsäure gebundenen Kalks ist grösser als dem Verhältniss des Apatits ($CaFe,3Ca_3PO_8$) entspricht.

Um die Frage zu entscheiden, ob durch eine Veränderung des Kalk- oder Phosphorsäure-Gehaltes der Nahrung auch eine Veränderung in der Zusammensetzung der Knochen bedingt sei, fütterte Verf. junge Tauben einerseits mit ausgelesenen, ausgewaschenen Gerstenkörnern und einem Ueberschuss von fein gepulverter Kreide, andererseits mit den nämlichen Gerstenkörnern, durchtränkt mit einer concentrirten Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron. Die Thiere blieben während der, 103 Tage umfassenden, Fütterungsdauer gesund, und die Analyse der Knochen der so verschieden gefütterten Thiere ergab keine erhebliche Verschiedenheit in der Zusammensetzung. Die Knochenasche hatte dieselbe Zusammensetzung wie diejenige der andern vom Verf. untersuchten Thiere. Die Taubenknochen ergaben indessen eine grössere Menge von organischer Substanz (circa 45 Proc.), weil es nicht möglich war, sie völlig von sehnigen, knorpeligen und Mark-Theilen zu befreien.

(Medic.-chem. Unters. aus dem Laboratorium für angewandte Chemie zu Tübingen. 1, 19.)

Ueber Ammoniakbestimmung. Von Prof. A. Vogel. — Bei der Ammoniakbestimmung im Boden, in Pflanzentheilen u. s. w. wird durch Anwendung von Alkalien, Kalk- oder Barythydrat leicht zu viel Ammoniak gefunden, weil diese Körper zersetzend auf die anderen stickstoffhaltigen Substanzen einwirken. Da dies, wie schon Boussingault fand, durch frisch gebrannte Magnesia nicht geschieht, so empfiehlt der Verf. die Anwendung von Magnesiamilch anstatt der Kalkmilch zur Ammoniakbestimmung. Die zu untersuchende Substanz wird mit Magnesiamilch unter eine gut schliessende Glasglocke neben eine gemessene Menge titrirter Schwefelsäure gesetzt und nach mehreren Tagen die Schwefelsäure mit Natronlauge titrirt. Der Verf. hat sich durch Versuche mit reinem Salmiak und schwefelsaurem Ammoniak überzeugt, dass Magnesia eine eben so vollständige Zersetzung der Ammoniaksalze wie Kalk herbeiführt.

(N. Repert. f. Pharm. 15, 489.)

Ueber den Einfluss der Tiefe eines stehenden Wassers auf dessen Gehalt an festen Bestandtheilen. Von Prof. A. Vogel. — Bei der Untersuchung des Wassers vom Starnberger See aus ungleichen Tiefen fand der Verf., dass die Menge des festen Gesammtrückstandes, d. h. die Summe der Mineralbestandtheile und der organischen Bestandtheile mit der Tiefe zunimmt, die Menge der organischen Bestandtheile für sich dagegen abnimmt, so dass Wasser in der Tiefe relativ ärmer an Organismen erscheint, als Wasser an der Oberfläche. (N. Repert. f. Pharm. 15, 481.)

Zur Kenntniss der Cichorie. Von Hugo Schulz. — Der Verf. hat die bisher mangelhaft untersuchte Cichorienpflanze eingehend studirt. Von 8 Feldern wurden Mittelproben genommen und Wurzeln und Blätter getrennt analysirt. Schon in den Wurzelaschen, noch mehr aber in den Blattaschen zeigten sich bedeutende Schwankungen im Gehalt an den verschiedenen Bestandtheilen. Folgende sind Mittelzahlen:

	Wurzel		Blätter
Wassergehalt . .	77,492	—	87,322
Organische Substanz	21,804	—	11,275
Asche	0,704	—	1,403
Kali	0,2634	—	0,2972
Natron	0,0951	—	0,0761
Magnesia	0,0272	—	0,0254
Kalk	0,0393	—	0,2866
Phosphorsäure . .	0,0904	—	0,0843
Schwefelsäure . .	0,0463	—	0,1165
Kieselsäure . . .	0,0256	—	0,0498
Eisenoxyd	0,0136	—	0,0289
Chlorkalium . . .	—	—	0,0227
Chlornatrium . . .	0,0956	—	0,3956
Verlust	0,0075	—	0,0199

Durch Vergleich dieser Zahlen mit den Aschenanalysen anderer Wurzelpflanzen zeigt der Verf., dass die Cichorie dem Boden am wenigsten Kali und Phosphorsäure entzieht. Die von der Cichorienwurzel aufgenommenen Salze gehen aber der Landwirthschaft ganz verloren.

(Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie im Zollverein. 1866. 433.)

Ueber einen Apparat zur raschen und genauen quantitativen volumetrischen Bestimmung der in den Saturationsgasen enthaltenen Kohlensäure. Von Dr. C. Scheibler. — Der Apparat besteht aus zwei calibrirten Glasröhren, die in einem viereckigen Glasgefässe mit Wasser umgeben und so vor Temperaturveränderung geschützt sind. Die erste Röhre (Maassrohr) dient

zum Abmessen des Saturationsgases, die zweite (Absorptionsrohr) zur Absorption der Kohlensäure. Beide Röhren sind vertical aufgestellt und an einen Holzträger befestigt. Das Maassrohr ist eine einfache Vollpipette, die zwischen zwei Marken genau 100 Cc. fasst. Das Absorptionsrohr ist U-förmig gebogen. Der eine Schenkel desselben, der dem Maassrohr zugekehrt ist, hält ebenfalls zwischen zwei Marken genau 100 Cc., von der untereren Marke aufwärts trägt dieser Schenkel eine Scala in $^1/_5$ Cc-Theilung. Der andere Schenkel des Absorptionsrohrs ist eine einfache oben offene Glasröhre, die nur dazu dient, den Druck zu reguliren, nachdem Gas im Absorptionsrohre sich befindet. Die oberen Oeffnungen des Maassrohrs und des calibrirten Schenkels vom Absorptionsrohre sind mit einander in Verbindung durch eine kleine Messingröhre. Die letztere dient dazu, das Gas in den Apparat einzuführen. Sie trägt zwei Messinghähne. Der eine, noch vor dem Maassrohre, hat den Zweck, das in den Apparat eingeführte Gas abzuschliessen; der andere, dicht vor dem Absorptionsrohre befindliche Hahn ist aber ein sogenannter Dreiweg-Hahn und durch bestimmte Stellung desselben kann man jede der beiden Röhren für sich mit der Luft oder beide Röhren mit einander verbinden oder endlich beide Röhren gegen die Luft und gegen einander abschliessen. Endlich sind beide Röhren noch mit Kautschukbeuteln in Verbindung, aus denen man durch einfachen Druck Flüssigkeit in die Röhren füllen kann. Diese Kautschukbehälter können durch Hähne abgeschlossen werden. Der Kautschuckbeutel unter dem Maassrohre enthält mit Kohlensäure gesättigtes Wasser, der andere aber Kalilauge von 1,25—1,30 spec. Gewicht.

Der Gebrauch des Apparates ist sehr einfach. Unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln wird das Maassrohr unter dem herrschenden Barometerstande mit 100 Cc. der Saturationsgase gefüllt und dieses Gasvolumen durch die Sperrflüssigkeit in das Absorptionsrohr hinübergedrückt, während man aus diesem die Kalilauge allmälig zurücktreten lässt. Ist in dem Maassrohre das Wasser bis zur oberen Marke emporgedrückt, so schliesst man das Absorptionsrohr ab, überlässt den Apparat kurze Zeit sich selbst und liest schliesslich das Volum des Gases an der Scala ab, nachdem man durch Ablassen oder Einsperren von Kalilauge in beiden Schenkeln der U-förmigen Röhre das Niveau der Flüssigkeit in gleiche Höhe gestellt, das Gas aber unter den herrschenden Luftdruck gebracht hat.

(Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie im Zoll-Verein. 1866. 644.)

Ueber die Abschwächung der reducirenden Kraft des Wasserstoffs durch Beimengung von chemisch indifferenten Gasen. Von W. Müller. — Ein Gemisch von Wasserstoff und Wasserdampf kann bei derselben Temperatur je nach der relativen Menge der Bestandtheile Eisenoxyduloxyd in Eisen und Eisen in Eisenoxyduloxyd verwandeln. Es war zu vermuthen, dass bei einem bestimmten Verhältniss von beiden Gasen weder Reduction noch Oxydation stattfinden würde. Der Verf. brachte in ein an dem einen Ende zugeschmolzenes rechtwinklig gebogenes Glasrohr Eisen, füllte es mit Wasser und erhitzte nun den geschlossenen Schenkel auf circa 300°, während das offene Ende mit Wasser abgesperrt war. Es entwickelte sich Wasserdampf und Wasserstoff; der Stand des Wassers in der Röhre, der zuerst stark schwankte, wurde allmälig constant, eine bestimmte Menge Wasserstoff blieb neben dem Eisenoxyduloxyd frei. Bei einer anderen Versuchsreihe brachte der Verf. in ein Glasrohr Hammerschlag, füllte das Rohr mit Wasserstoff und schmolz es an beiden Enden zu. Nachdem das Rohr bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt war, wurde das eine Ende unter Wasser geöffnet; $^1/_5$ · $^1/_6$ des vorher vorhandenen Wasserstoffs war noch zurückgeblieben. Aus diesen Versuchen folgt, dass die reducirende Wirkung des Wasserstoffs auf Eisenoxyduloxyd durch eine bestimmte Menge zugleich anwesenden Wasserdampfes aufgehoben werden kann. Die Ursache

dieser Neutralisation der chemischen Wirkung konnte nun entweder in der Verdünnung des Wasserstoffs oder in der mechanischen Wirkung des Wasserdampfes gesucht werden. Der Verf. schloss deshalb in die mit Wasserstoff gefüllte Röhre mit dem Hammerschlag Chlorcalcium ein, das entstehende Wasser wurde dadurch fortgenommen und nun war der zurückbleibende Rest des Wasserstoffs viel geringer als vorher, er betrug an $^1/_{15}$—$^1/_{30}$ des ganzen Röhrenvolums. Die Verdünnung des Wasserstoffs ist es somit nicht, welche der chemischen Wirkung desselben eine Grenze setzt, sondern die mechanische Wirkung des Wassers. Dieses Resultat wurde noch dadurch unterstützt, dass auch Stickgas und Kohlensäure, in geringer Menge dem Wasserstoff zugesetzt, die chemische Wirkung desselben begrenzen. — Alle diese Erscheinungen werden aber nur beobachtet bei der Wirkung von Wasserstoff auf Eisenhammerschlag, gefälltes Eisenoxyd und Kupferoxyd entfernten den Wasserstoff, auch bei Gegenwart von Stickgas und Kohlensäure aus der Röhre beim Glühen, fast vollständig. (Pogg. Ann. 129, 459.)

Ueber die Bestimmung des schwefelsauren Kalks in der Knochenkohle. Von Dr. Heidepriem. — Durch Versuche des Verf. ist nachgewiesen, dass man den Gypsgehalt in der Knochenkohle genau nur auf dem Wege bestimmen kann, dass man die feingepulverte Knochenkohle mit reinem kohlensauren Natron kocht und aus der Lösung nachher die Schwefelsäure bestimmt. Das andere, zuweilen angewandte Verfahren, wonach man den Gyps mit Salzsäure auszieht und aus dieser salzsauren Lösung die Schwefelsäure fällt, giebt durchaus unrichtige Resultate.

(Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie im Zoll-Verein. 1866. 652.)

Ueber das Verhalten des Gypses gegen Zuckerlösungen. Von E. Sostmann. — Rohzucker enthält oft $^1/_2$ und mehr Procent Gyps, eine Erscheinung, die nur erklärt werden kann, wenn Zuckerlösungen mehr Gyps aufzulösen im Stande sind, als ihrem Wassergehalte entspricht. Der Verf. hat diese Thatsache durch directe Versuche dargethan. Er fand, dass Zuckerlösungen Gyps um so mehr aufnehmen, je concentrirter sie sind, je länger sie mit Gyps in Berührung gelassen und auf je höhere Temperatur sie erwärmt werden. Durch anhaltendes Kochen kann aus der vom überschüssigen Gyps getrennten Zuckerlösung der Gyps theilweise wieder abgeschieden werden, er wird dann vom Schaum aufgenommen.

(Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie im Zoll-Verein. 1866. 517.)

Beitrag zur Theorie der Phosphorvergiftung. Von Dr. W. Dubkowsky. — Die giftige Wirkung des Phosphors beruht nach dem Verf. darauf, dass der Phosphor im Organismus zunächst Wasser zersetzt unter Bildung von phosphoriger Säure und Phosphorwasserstoff; dass sodann der Phosphorwasserstoff sich oxydirt auf Kosten des im Blute enthaltenen Sauerstoffs. Der Tod wird dadurch herbeigeführt, dass das Blut seines Sauerstoffs beraubt wird. — Die Versuche, welche Verf. zu diesem Schlusse führen, sind im wesentlichen folgende:

Einige Stückchen Phosphor wurden in einem 1—2 Liter fassenden Kolben entweder mit destillirtem, lufthaltigem Wasser, oder mit durch kohlensaures Natron alkalisch gemachtem Wasser, oder normalem Magensaft des Hundes übergossen, so dass er eben mit der Flüssigkeit bedeckt war, dann der Kolben 16—18 Stunden lang im Wasserbade auf 40—42° erwärmt. Wurde nach dieser Zeit und nach dem Erkalten des Apparates die Luft aus demselben verdrängt, so erzeugte dieselbe, indem sie zuerst durch eine Waschflasche, dann durch Silberlösung ging, in letzterer einen Niederschlag von Phosphorsilber. Verf. ist der Ansicht, dass dieser Niederschlag nur durch Phosphorwasserstoff entstehen könne, nicht durch Phosphor, indem derselbe

im Kolben mit Flüssigkeit bedekt war, und selbst wenn kleine Theilchen desselben mechanisch mit fortgerissen worden wären, dieselben in der Waschflasche zurückleiben müssten. Dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn der Phosphor anstatt mit oben genannten Flüssigkeiten mit sauerstofffreiem Blute übergossen wurde, also auch in diesem wurde Phosphorwasserstoff gebildet.

Phosphorwasserstoffgas wird nach des Verf.'s Versuchen von sauerstofffreiem Blute nicht merklich absorbirt, dagegen absorbiren 100 Vol. sauerstoffhaltiges Blut 26,73 Vol. Phosphorwasserstoffgas. Das Blut wird bei dieser Absorption frei von Sauerstoff, dagegen lässt sich phosphorige Säure in demselben nachweisen. Den Absorptionscoefficienten des Wassers für Phosporwasserstoff fand Verf. bei 15° = 0,1122. H. Davy fand 0,125. — Blut, durch welches man Phosphorwasserstoff durchgeleitet hat, zeigt sich frei von Sauerstoff, und enthält phosphorige Säure. Letztere konnte auch im Blut eines durch Einleiten von Phosphorwasserstoff in den Darmkanal vergifteten Thieres nachgewiesen werden. — Phosphorwasserstoff bewirkt den Tod eines Kaninchens in 8—30 Minuten, wenn er nur ¼—½ Proc. der Atmosphäre ausmacht. Dagegen ist die phosphorige Säure nach des Verf.'s Versuchen nur ein schwaches Gift; ein Kaninchen bekam 3 Cc. verdünnte phosphorige Säure, ohne besondern Schaden zu erleiden, am folgenden Tage 6 Cc., am 3. Tage 9 Cc.; erst nach der letzteren Dosis starb das Thier. — Endlich bewirkt Phosphor als solcher in sauerstoffreinem Blut keine andere Veränderung als diejenige, welche durch die Bildung von phosphoriger Säure bedingt wird. (Medicin.-chem. Untersuchungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie zu Tübingen. 1, 49.)

Ueber das Vorkommen und Verhalten der Oxalsäure im Rübensafte. Von Dr. C. Scheibler. — Pelouze wies 1831 zuerst Oxalsäure im Rübensafte nach und Michaelis bestätigte seine Angaben. Bei der Unlöslichkeit des oxalsauren Kalks in neutralen und alkalischen Flüssigkeiten könnte man annehmen, der mit überschüssigem Kalk behandelte Rübensaft sei von Oxalsäure frei. Cunze wies kürzlich nach, dass trotzdem der Niederschlag aus einem Dicksaft-Apparate wesentlich aus oxalsaurem Kalk bestand, der im Zuckersaft gelöst gewesen sein musste. Der Verf. machte eine ähnliche Beobachtung. Aus Rübensäften, welche behufs der Polarisation mit überschüssigem Bleiessig gefällt sind, setzt sich nach einiger Zeit ein grauer, bald sich schwärzender Niederschlag ab. Eine grössere Quantität dieses Sedimentes zersetzte der Verf. mit Schwefelwasserstoff und erhielt aus dem Filtrat vom Schwefelblei durch Abdampfen Krystalle von Oxalsäure. Das in Wasser fast unlösliche oxalsaure Blei scheint somit im Zuckersafte löslich zu sein. J. Spiller hat aber auch beobachtet, dass oxalsaure Salze in neutralen und alkalischen Lösungen citronensaurer Salze löslich sind; vielleicht ist daher der oft nachgewiesene Gehalt an Citronensäure im Rübensafte die Ursache von der vorbemerkten abnormen Löslichkeitserscheinung. (Z. f. d. Rübenzucker-Industrie im Zollver. 1866. 515).

Ueber das Samandarin, das Gift der Salamandra maculata. Von Dr. Zalesky aus Charkow. — Die bereits früher in ihren toxikologischen Wirkungen studirte Giftigkeit des Hautdrüsensecrets des Erdsalamanders beruht nach des Verf.'s Versuchen auf dem Gehalt an einem Alkaloid, welches Verf. Samandarin nennt. Das Secret wurde gewonnen durch Ueberstreichen mit einem Theelöffel über die Seiten des Hinterkopfes und des Rückens des Thieres. Dasselbe besitzt weisse Farbe, zähe Consistenz, stark alkalische Reaction, scharfen bittern Geschmack und einen feinen, nicht unangenehmen Geruch. Zur Gewinnung des Samandarins wurde der heisse wässrige Auszug des Secretes, welcher stark alkalisch reagirt, mit Phosphormolybdänsäure versetzt, wodurch ein gelblich weisser Niederschlag in käsigen Flocken entsteht. Derselbe wird in Barytwasser gelöst, der über-

schüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt, gekocht, filtrirt, und das Filtrat zuerst in einer tubulirten Retorte über freiem Feuer möglichst abdestillirt, sodann im Wasserstoffstrome auf dem Wasserbade völlig getrocknet. Ehe der Rückstand völlig trocken ist, bilden sich reichlich lange nadelförmige Krystalle, die bei völligem Eintrocknen wieder verschwinden. Es bleibt eine spröde, amorphe, farblose Masse, zum grössten Theil in Wasser löslich; die Lösung reagirt stark alkalisch, wird durch Platinchlorid, sowie durch Phosphormolybdänsäure gefällt, und wirkt höchst giftig.

„Auch beim Trocknen im Wasserstoffstrome wurde ein Theil der Base in der Weise verändert, dass ein harziger Körper entstand, welcher nicht in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und zwar zunächst mit einer gründlichen Fluorescenz löslich war. Diese Fluorescenz der alkoholischen Lösung verschwand nach einiger Zeit. Die wässerige oder alkoholische Lösung dieses Körpers mit Salzsäure übersättigt und im Wassersoffstrome auf dem Wasserbade verdunstet hinterlässt vor dem Trocknen lange Krystallnadeln, welche beim völligen Trocknen wieder verschwinden. Die völlig trockne amorphe Substanz enthält Salzsäure."

Die getrocknete Base behält mehrere Monate lang ungeschwächt ihre Giftigkeit. — Die Analysen derselben ergaben Zahlen, die gut übereinstimmen mit der Formel $C_{68}H_{60}N_2O_{10}$. Das salzsaure Salz ergab 10,6 Proc. Salzsäure, die Formel $C_{68}H_{60}N_2O_{10},2HCl$ verlangt 11,24 Proc.

Ein wässriger Auszug des Secretes kann anhaltend gekocht werden, ohne seine Giftigkeit zu verlieren, das Destillat ist nicht giftig. Wird der wässrige Auszug unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure eingetrocknet, so bleibt ein amorpher, nicht giftiger, in Wasser und Alkohol nur theilweise löslicher Rückstand. Wird die concentrirte wässrige Lösung mit Salzsäure versetzt, so entstehen beim Eintrocken feine nadelförmige Krystalle, die nicht giftig sind. Beim Abdampfen einer Lösung des Samandarins oder des Secretes mit Platinchlorid entsteht eine amorphe, undurchsichtige, in Wasser unlösliche blaue Masse. Verf. ist der Ansicht, dass dieses Verhalten am besten zum Aufsuchen von Samandarin benutzt werden könne, nachdem durch eine vorausgehende Fällung mit Phosphormolybdänsäure eine Trennung von andern indifferenten Körpern bewirkt ist.

In Betreff der toxikologischen Wirkungen bestätigt Verf. die Angaben früherer Beobachter über die Giftigkeit des Salamandersecretes, namentlich die Beobachtung von Vulpian (Étude physiologique des venins crapaud, du triton et de la salamandre terrestre. Memoires de la Société de Biologie, 1856, p. 122) und von Gratiolet und Cloëz (Compt. rend. 32, 592). — Durch Vergiftung eines Weissfisches, einer Ente und eines Hundes bewies Verf., dass das Salamandergift auch bei höheren Thieren tödtlich wirkt.

(Medicin.-chem. Untersuchungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie zu Tübingen. 1, 109.)

Ueber einige neue Derivate der Fettsäuren. Von H. Gal. — 1. *Acetyl-Glycolsäure-Aether*[1]) wurde durch Erhitzen einer alkoholischen

---

1) Dass dieser Aether schon im Jahre 1862 von Heintz aus Monochloressigäther und essigsaurem Natron dargestellt und ausführlich untersucht ist (s. Ann. Ch. Pharm. 123, 325), scheint dem Verf. ebenso, wie eine Reihe anderer Arbeiten über Glycolsäure unbekannt geblieben zu sein, denn in der Einleitung zu dieser Abhandlung sagt der Verf.: „*Die Glycolsäure bildet sich bei der Einwirkung von Kali auf die Monobromessigsäure. Könnte man nicht hoffen, bei Anwendung von gewissen Kalisalzen anstatt des Kalis, complicirtere Säuren zu erhalten, welche sich von der Glycolsäure nur dadurch unterscheiden würden, dass ein Aeq. Wasserstoff durch ein Aeq. Aethyl, Methyl u. s. w. oder durch ein Aeq. Acetyl, Butyryl u. s. w. ersetzt ist? Geleitet von diesen Ideen u. s. w.*" Nachdem fast alle diese Verbindungen dargestellt und genau untersucht sind, kann man das freilich hoffen! F.

Lösung von Monobromessigäther und essigsaurem Kali in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhalten. Siedepunct 180°. Mit alkoholischem Kali erhitzt, liefert er essigsaures und glycolsaures Kali, bei der Destillation über kaustischem Kalihydrat: Essigäther und glycolsaures Kali. Wird er mit Bromwasserstoff gesättigt und auf 100° erhitzt, so entstehen Bromäthyl, Essigsäure und Monobromessigsäure.

2. *Butyryl-Glycolsäure-Aether* $C_8H_{14}O_4 \left(\begin{matrix} C_4H_7O \\ C_2H_2O \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} O_2 \Bigg)$ wurde aus Monobromessigäther und buttersaurem Kali auf dieselbe Weise wie der vorige Aether dargestellt. Er ist unlöslich in Wasser, hat ungefähr das spec. Gewicht des Wassers, siedet zwischen 205 und 207° und giebt bei der Destillation über feuchtem Kalihydrat Buttersäure-Aether und glycolsaures Kali.

3. *Butyryl-Butyllactinsäure-Aether* entsteht durch Einwirkung von buttersaurem Kali auf Monobrombuttersäure-Aether. Er siedet bei 215° und wird durch Kali in Buttersäure-Aether und butyllactinsaures Kali verwandelt.

4. *Acetyl-Butyllactinsäure-Aether*. Diese Verbindung ist isomerisch mit dem Butyryl-Glycolsäure-Aether. Er siedet bei 198° und liefert mit Kali Essigäther und butyllactinsaures Kali.

Ueber die Existenz einer Amyloid-Substanz im Eidotter. Von Camille Dareste. Der Eidotter enthält eine ansehnliche Quantität mikroskopischer Körnchen, welche sich mit Jod blau färben und deren Form und Structur der der Stärke ausserordentlich ähnlich ist. Ihr Volumen ist sehr verschieden, meistens sind sie ausserordentlich klein, aber es kommen auch solche vor, die das Volumen der grössten Weizenstärkekörner erreichen. Diese grösseren Körner sind gewöhnlich nierenförmig und man kann bei ihnen concentrische Schichten wahrnehmen. Diese Amiloïd-Substanz spielt augenscheinlich bei der Entwicklung des Embryo eine wichtige Rolle, denn sie verschwindet allmälig, je weiter sich der Embryo entwickelt.[1] Der Verf. lässt die Frage noch unentschieden, ob diese Substanz identisch mit der vegetabilischen Stärke ist. (Compt. rend. 63, 1142.)

Ueber Silberoxydul- und Silberoxydhydrat. Von C. Weltzien. Bringt man ein gut geputztes Silberblech in eine völlig neutrale Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so bedeckt sich dasselbe mit Sauerstoffblasen, und zugleich löst sich ein Theil des Silbers mit dem Substitutionswerth $Ag_2 = 216 = H$. Auf dem Silberblech bildet sich ein graulich weisser Ueberzug und es entsteht auch ein kleiner graublauer Niederschlag. Die Lösung färbt sich an der Luft rothbraun und trübt sich von etwas ausgeschiedenem, fein vertheiltem metallischen Silber. Beim Verdunsten bleibt eine mikroskopisch-krystallinische Substanz, die sich in Wasser unter Zurücklassung von Silber löst. Letzteres erscheint unter dem Mikroskop in rothen, durchsichtigen Krystallen. Die filtrirte Flüssigkeit enthält Silberoxydhydrat, sie ist schwach alkalisch und giebt mit Salzsäure Chlorsilber. Die Lösung des Oxydulhydrats giebt mit Kalihydrat einen braunen Niederschlag (Silberoxydul?), mit Salzsäure nach einiger Zeit einen Niederschlag von Chlorsilber und metallischem Silber. Sie wird nicht gefällt von Schwefelwasserstoff, beim Verdunsten scheidet sich metallisches Silber ab. — Silberoxyd wird bekanntlich durch Wasserstoffsuperoxyd reducirt, dabei bildet sich durch die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf das fein vertheilte Silber Silberoxydulhydrat. — Den grauen Körper, welcher sich bei der obigen Reaction bildet, will der Verf. näher untersuchen. Er ist vielleicht Silbersuperoxyd. (Compt. rend. 63, 1140.)

---

1) In der Haut des nicht völlig ausgebrüteten Huhn's fand M'Donnel (Lond. R. Soc. Proc. 12, 476, Jahresber. f. 1863, 651) Glycogen. F.

Untersuchungen über einige Derivate der Zimmtsäure.

Von C. Glaser.

(Zweite Mittheilung.)

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich einige bromhaltige Abkömmlige der Zimmtsäure beschrieben. Ich habe nachgewiesen, dass Brom substituirend auf Hydrozimmtsäure einwirkt und successive eine monogebromte und eine bigebromte Säure erzeugt; da letztere Säure isomer mit dem Additionsproducte von Brom zu Zimmtsäure ist, so musste ich auch dieses in den Kreis meiner Untersuchungen ziehen, und es gelang mir zwei isomere Monobromzimmtsäuren darzustellen. Am Schlusse meiner Notiz drückte ich die Hoffnung aus, binnen Kurzem im Stande zu sein über die Phenylmonobrommilchsäure und die daraus entstehende Phenylmilchsäure, sowie ihre Beziehungen zur Cumarsäure und Paracumarsäure berichten zu können.

Zu meinem Bedauern ersehe ich nun aus dem mir eben zukom-

1) Diese Zeitschr. N. F. 2, 696. Eine ausführlichere Abhandlung wurde am 3. November 1866 der belg. Akademie überreicht. In dieser Abhandlung beschreibt der Verf. noch die folgenden Salze der beiden isomeren Bromzimmtsäuren. 1. *Salze der Bromzimmtsäure.* Das *Kaliumsalz* ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in Nadeln. Das *Ammoniumsalz* $NH_4, \Theta_9H_6Br\Theta_2$ krystallisirt in platten, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Es ist löslich in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten. Heisser Alkohol löst etwas weniger, als heisses Wasser und scheidet beim Erkalten das Salz fast vollständig wieder ab. Das *Baryumsalz* $Ba2(\Theta_9H_6Br\Theta_2)$ scheidet sich auf Zusatz von Chlorbaryum zu der heissen verdünnten Lösung der Säure in wasserfreien dünnen glänzenden Blättchen aus. Es ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem Baryumsalz der β-Bromzimmtsäure. Das *Zinksalz,* aus dem Ammoniumsalz mit schwefelsaurem Zink erhalten, bildet glänzende Blättchen, die in Wasser leichter löslich, als das Baryumsalz sind. Das *Cadmiumsalz* bildet ziemlich grosse, wohlausgebildete Blättchen. Das *Bleisalz* ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser und krystallisirt in sehr dünnen rhomboidalen Blättchen. Das *Silbersalz* $Ag, \Theta_9H_6Br\Theta_2$ ist ein weisser, pulveriger Niederschlag, der aus siedendem Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in einer zugeschmolzenen Röhre zersetzt es sich ohne Bildung von Bromsilber in freie Säure und ein in verdünnter Salpetersäure vollständig lösliches basisches Salz. — 2. *Salze der β-Bromzimmtsäure.* Das *Kaliumsalz* $K, \Theta_9H_6Br\Theta_2$ ist zerfliesslich und ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, im Vacuum krystallisirt es in feinen Nadeln. Das *Baryumsalz* krystallisirt in zerfliesslichen Nadeln. Das *Bleisalz* ist ein in kaltem Wasser unlöslicher käsiger Niederschlag, welcher in siedendem Wasser schmilzt und sich in eine harzige Masse verwandelt. Das *Silbersalz* ist etwas löslich in kaltem Wasser. Es ist ein käsiger Niederschlag, der sich in der Flüssigkeit in Krystallwarzen verwandelt. Das Salz ist sehr unbeständig und schwärzt sich schon beim Kochen mit Wasser. Mit Wasser auf 120° erhitzt, liefert es freie Säure und vielleicht ein basisches Salz, auf 170° erhitzt zersetzt es sich vollständig, ein Theil wird in β-Bromzimmtsäure verwandelt, ein anderer wird unter Verlust von Kohlensäure und Brom zerstört. F.

menden 2. Decemberheft 1866 d. Z., dass Erlenmeyer nicht nur mit denselben Verbindungen arbeitet, sondern dass er auch Vorrechte auf diese Arbeit beanspruchen zu können glaubt, und dass er mir den Vorwurf macht, ich habe mich unrechtmässiger Weise auf ein Gebiet begeben, welches er sich reservirt habe. Aus meiner früheren Mittheilung ist ersichtlich, wie ich zur Anstellung dieser Versuche geführt worden bin. Ich hatte Hydrozimmtsäure in verschiedenen Bedingungen mit Brom behandelt und so unter Anderem auch Bibrom-Hydrozimmtsäure erhalten; dadurch wurde eine genauere Untersuchung der gleich zusammengesetzten Säure, welche durch Addition von Brom zu Zimmtsäure entsteht, nothwendig.

Obgleich mich Prof. Kekulé auf eine mögliche Collision mit Erlenmeyer aufmerksam machte, so glaubte ich doch diese Versuche anstellen zu dürfen, weil seit E.'s Publication über diesen Gegenstand 2½ Jahre verflossen sind und er in der Zwischenzeit über vielerlei Gegenstände gearbeitet und vorläufige Mittheilungen veröffentlicht hat. Die Form von E.'s *„Studien über die sogenannten aromatischen Säuren"* bestärkten mich in der Meinung, dass er diesen Gegenstand verlassen habe.

Ich darf wohl ausserdem darauf aufmerksam machen, dass ich keine Reaction, welche von Erlenmeyer in die Wissenschaft eingeführt worden wäre, benutzt habe und ferner darauf, dass die bei Einwirkung von Br auf Zimmtsäure entstehende bromhaltige Säure und ihre Umwandlung in die Säure $C_9H_9BrO_3$ schon vor Erlenmeyer von A. Schmitt beschrieben worden sind.

Da ich nun aus Erlenmeyer's letzter Mittheilung ersehe, dass er mit einer ausführlicheren Untersuchung über diesen Gegenstand beschäftigt ist, so werde ich, *von jetzt an,* von Anstellung aller der Versuche abstehen, die E. ausführen zu wollen scheint.

Ich bin so genöthigt, alle Resultate, die mir dermalen vorliegen, kurz mitzutheilen und ich werde ausführlichere Angaben demnächst folgen lassen.

Phenylmonobrommilchsäure[1]) $C_9H_9BrO_3$ wurde sowohl aus dem

1) Der Name Phenylmonobrommilchsäure wird von E. beanstandet; als ich mich dessen bediente, wollte ich nur die Analogie der in Rede stehenden Substanz mit einer der beiden Milchsäuren ausdrücken; der von E. gebrauchte Name Phenylhydroxylbrompropionsäure ist genau in derselben Weise zweideutig. Ich halte es übrigens für wahrscheinlich, dass die Phenylmonobrommilchsäure zur gewöhnlichen Milchsäure gehört; es ist dies eine einfache Consequenz meiner Ansicht über die Constitution der Zimmtsäure; denn

C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
|	|	|
CH_2	CH_2	CH_2
|	|	|
$C =$	$C\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{Br}$	$C\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{H}$
|	|	|
$COOH$	$COOH$	$COOH$

Additionsproducte von Brom zu Zimmtsäure durch Zersetzung mit kochendem Wasser, als auch durch directe Addition von unterbromiger Säure zu Zimmtsäure erhalten. Sie krystallisirt aus Wasser in quadratischen Prismen, oder feinen 6seitigen Schüppchen, die ½ Mol. Krystallwasser enthalten, welches sie in trockner Luft verlieren. Die Säure zeigt grosse Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether; aus letzterem krystallisirt dieselbe wasserfrei in kleinen vierseitigen Prismen, die bei 125° schmelzen; die aus Wasser krystallisirte, wasserhaltige Säure zeigte den Schmelzpunct 123°. Die Säure ist nicht unzersetzt flüchtig und es ist mir wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit bis jetzt noch nicht gelungen Salze derselben darzustellen. Durch Behandlung mit Bromwasserstoff lässt sie sich in die Phenylbibrompropionsäure (Bibromzimmtsäure) zurückführen; mit Salzsäure erzeugt sie dagegen die

Phenylchlorbrompropionsäure $\mathrm{C_9H_8ClBrO_2}$; sie krystallisirt in rhombischen Blättchen, die bei 175° unter Zersetzung schmelzen. Dieselbe Säure bildet sich bei Behandlung mit Bromwasserstoff aus der

Phenylmonochlormilchsäure $\mathrm{C_9H_9ClO_3}$. Sie wurde durch Addition von unterchloriger Säure zu Zimmtsäure erhalten; krystallisirt wie die analoge bromhaltige Säure aus Wasser in kleinen Schüppchen.

Durch Behandlung der Säure $\mathrm{C_9H_9BrO_3}$ mit den geeigneten Agentien kann dieselbe in 3 verschiedene Säuren umgewandelt werden; nämlich in:

1. *Phenylmilchsäure* $\mathrm{C_9H_{10}O_3}$;
2. *Phenyloxyacrylsäure* $\mathrm{C_9H_8O_3}$;
3. *Phenylbioxypropionsäure* $\mathrm{C_9H_{10}O_4}$. (Phenylglycerinsäure.)

Phenylmilchsäure $\mathrm{C_9H_{10}O_3}$ wurde aus der Phenylmonobrommilchsäure bei Behandlung mit Natriumamalgam erhalten; sie bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 82° schmilzt; das Silbersalz derselben ist ein weisser Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt werden kann. Die Phenylmilchsäure giebt beim Erhitzen Wasser ab und verwandelt sich in eine Substanz von höherem Schmelzpunct, die sich aus Wasser umkrystallisiren lässt. Mit Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff liefert sie das entsprechende Bromid oder Chlorid $\mathrm{C_9H_9BrO_2}$ und $\mathrm{C_9H_9ClO_2}$, die aus Wasser und Weingeist in rhombischen, zu Sternen vereinigten Blättchen krystallisiren. Die erwähnte Bromverbindung, eine Phenylmonobrompropionsäure, zersetzt sich mit weingeistigem Kali, sie liefert unter Abgabe von HBr Zimmtsäure, die den Schmelzpunct 134° zeigte.

Erlenmeyer beanstandet ferner die Bezeichnung Bibromzimmtsäure. Ich konnte die Säure nicht Dibromhomotoluylsäure nennen, da ich die Homotoluylsäure selbst als Hydrozimmtsäure bezeichnet hatte. Der Name Bibromhydrozimmtsäure war unzulässig, weil ich ihn für die gleichzusammengesetzte Säure gebraucht hatte, welche durch Substitution aus Hydrozimmtsäure entsteht. Ich hatte daher die Substanz vorläufig Bibromzimmtsäure genannt, um an ihre Bildung aus Br und Zimmtsäure zu erinnern.

Phenyloxyacrylsäure $C_9H_8O_3$ entsteht bei Behandlung der Phenylmonobrommilchsäure mit weingeistigem Kali durch Verlust von BrH. Sie scheidet sich aus einer Auflösung des Kalisalzes beim Zufügen einer Säure in Oeltröpfchen ab, die zu feinen Blättchen erstarren. Das Kalisalz krystallisirt in rhombischen, das Silbersalz in sechsseitigen Blättchen. Bei Einwirkung von Bromwasserstoff scheint sie eine der beiden isomeren Monobromzimmtsäuren zu erzeugen.

Phenylbioxypropionsäure $C_9H_{10}O_4$ wurde durch Zesetzung einer Lösung der Phenylmonobrommilchsäure in verdünnten Ammoniak mit Silbernitrat in Form eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Oels erhalten. Das Silbersalz der Säure ist in Wasser wenig löslich und bildet aus feinen Nädelchen bestehende Flocken.

Gent, am 19. Januar 1867.

Vorläufige Notiz über Hydroterephtalsäure.

Von Dr. R. Mohs.

Analog der Reaction, welche Born (diese Zeitschr. N. F. 2, 199) zuerst zwischen Wasserstoff und Phtalsäure beobachtet hat, entsteht bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Terephtalsäure ein Körper, welcher sich durch directe Aufnahme von 2 H von der letzteren unterscheidet: die Hydroterephtalsäure $C_8H_8O_4$.[1])

Lässt man Terephtalsäure in ziemlich concentrirter alkalischer Lösung mehrere Tage lang mit Natriumamalgam in Berührung, so kann man die neue Säure durch Neutralisiren mit Salzsäure leicht aus der Flüssigkeit erhalten. Sie fällt in Form eines weissen, flockigen Niederschlags zu Boden, der in Wasser vollkommen unlöslich ist und dem Anscheine nach kaum etwas Unterscheidendes von der Terephtalsäure hat. Mit ammoniakalischer Silberlösung gekocht reducirt sie dieselbe.

Berlin, Laboratorium der Gewerbeakademie. Januar 1867.

Ueber das sogenannte graphitförmige Bor.

Von F. Wöhler.

(Göttinger Nachrichten 1866, 1.)

In Gemeinschaft mit Deville hat der Verf. früher bei der Darstellung von krystallisirtem Bor blass kupferfarbene, sechsseitige Tafeln erhalten, welche für reines Bor gehalten wurden. Neuere Versuche

---

1) C = 12; O = 16.

zeigen indess, dass dieses sogenannte graphitförmige Bor eine Verbindung von Bor mit Aluminium ist. Diese Verbindung bildet sich stets bei der Darstellung des Bors, vorzüglich, wie es scheint, wenn man bei dem Schmelzen von Aluminium mit Borsäure oder amorphem Bor nicht zu starke oder nicht zu anhaltende Hitze anwendet. Bei der Auflösung des Aluminiums in verdünnter Salzsäure bleibt sie dann mit den Borkrystallen zurück und lässt sich durch Abschlämmen ziemlich vollständig von diesen trennen. Sie bildet sich ferner, wenn man Aluminium in dem Dampf von Chlorbor geschmolzen erhält. Dieses Bor-Aluminium bildet sehr dünne, blass kupferfarbene, vollkommen und stark metallglänzende sechsseitige Tafeln mit äusserst schmalen Seitenkanten, die nach den Messungen von Prof. Miller in Cambridge zum monoklinen System gehören. Selbst in den dünnsten Blättchen ist es vollkommen undurchsichtig. Es verbrennt nicht beim Glühen, sondern läuft nur stahlfarben an, in Chlorgas dagegen verbrennt es beim Erhitzen mit grossem Glanze zu Chloraluminium und Chlorbor. Von heisser concentrirter Salzsäure und heisser Natronlauge wird es unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst, jedoch nur sehr langsam. In mässig starker warmer Salpetersäure dagegen ist es leicht auflöslich. Die Analyse ergab für die Verbindung die Formel AlB_2 [1]). Der Verf. fand bei dieser Analyse, dass aus einer borsäurehaltigen Flüssigkeit durch kohlensaures Ammoniak die Thonerde nicht frei von Borsäure gefällt werden kann. Der Niederschlag musste zur Entfernung der Borsäure jedesmal noch mit Flusssäure und Schwefelsäure behandelt werden.

Ueber die Wirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Cyanessigsäure.

Von C. Gilbert Wheeler.

Unterwirft man Cyanessigsäure der Einwirkung von Zink und Schwefelsäure, und destillirt alsdann die Mischung, neutralisirt das saure Destillat mit kohlensaurem Bleioxyd und verdunstet, so erhält man ein in Weingeist lösliches Bleisalz, das sich als essigsaures Blei erwies und ein in Weingeist unlösliches, welches durch seine Ag und Hg reducirende Eigenschaften sich als ameisensaures Blei zu erkennen gab. Der Destillationsrückstand enthielt neben schwefelsaurem Zink viel schwefelsaures Ammoniak. Wurde Essigsäure und Zink angewendet, so ging auch hier der N der Cyanessigsäure in Ammoniak über. Eine directe Addition von H fand in keinem Falle statt; im Falle der Addition hätte eigentlich Sarkosin entstehen müssen, nach folgender Gleichung:

---

1) Al — 27,4.

$$\underbrace{\left(C\begin{cases}H_2\\CN\end{cases}\right)\left[CO\right]OH,}_{\text{Cyanessigsäure.}} + 4H = \underbrace{\left(C\left\{\begin{pmatrix}H_2\\OH_3\\H\end{pmatrix}N\right\}\right)'\left[CO\right]OH.}_{\text{Methylamidoessigsäure = Sarkosin.}}\text{[1]}$$

Doch war der Verlauf ein anderer; unter Essigsäureregeneration trat Cyan als Blausäure aus, sich sogleich mit Wasser in Ammoniak und Ameisensäure spaltend, wie folgende Gleichung ausdrückt.

$$\underbrace{\left(C\begin{matrix}H_2\\CN\end{matrix}\right)\left[CO\right]OH}_{\text{Cyanessigsäure}} + 2H + 2H_2O = \underbrace{(CH_3)[CO]OH}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{H[CO]OH}_{\text{Ameisensäure}} + H_3N$$

Da es möglich schien, dass bei langsamer H-Entwickelung mit wenig energischen Mitteln keine Spaltung, sondern Addition hätte eintreten können, wurde cyanessigsaures Aethyl zu einem Gemisch von Ammoniak und Zink gesetzt, eine andere Portion mit H_2S behandelt, allein die Bildung von Sarkosin — Isomeres des Alanin — konnte auch da nicht wahrgenommen werden.

Nürnberg, 25. Januar 1867.

Ueber die Krystallisation des Glycerins.

Von William Crookes.

(Chem. News. Jan. 18, 1867, 26.)

Von einem Londoner Hause wurde eine grössere Quantität Glycerin in Fässern, die je 8 Centner enthielten, aus Deutschland bezogen. Als dasselbe in London ankam, war es in eine feste Krystallmasse verwandelt, die so hart war, dass zum Zerbrechen Hammer und Meissel erforderlich waren.[2] Ein grosser Block dieses festen Glycerins von mehreren Centnern Gewicht brauchte in einem ziemlich warmen Raume mehrere Tage, bevor er vollständig schmolz und ein in die Masse eingetauchtes Thermometer zeigte constant die Temperatur von 7,2° (45° F.). In kleineren Quantitäten schmelzen die Krystalle rasch, wenn das Gefäss, in dem sie enthalten sind, in warmes Wasser gesetzt wird. Das ursprüngliche Glycerin war hellbraun, die Krystalle dagegen waren fast weiss und die von ihnen abgegossene

---

1) C = 12; O = 16.

2) Herr Fabrikant Sarg in Wien hat nach einer brieflichen Mittheilung an Prof. Wöhler vom 26. Jan. 1867 ebenfalls die Beobachtung gemacht, dass das Glycerin unter gewissen Umständen schon bei wenigen Graden unter Null erstarrt. Die Krystalle schmolzen bei 20° sehr rasch zu einer vollständig klaren Flüssigkeit von 30° B. Da dieses Glycerin, welches noch nicht chemisch rein war, länger als ein Jahr in einem eisernen Reservoir aufbewahrt worden war, glaubt Herr Sarg, dass ein Gehalt an Eisen dem Glycerin die Fähigkeit ertheile, bei niedriger Temperatur zu erstarren. F.

Flüssigkeit dunkelbraun. In grösseren Quantitäten sieht das feste Glycerin wie eine Masse von Candiszucker aus. Die einzelnen Krystalle, wie es scheint Octaëder, sind zuweilen so gross wie eine kleine Erbse, sie sind glänzend, stark lichtbrechend, sehr hart und knirschen zwischen den Zähnen. Von der Mutterlauge so viel wie möglich getrennt und dann geschmolzen, bilden die Krystalle eine klare und nahezu farblose Flüssigkeit, etwas dickflüssiger, als gewöhnlich, welche alle physikalischen und chemischen Eigenschaften des reinen Glycerins besitzt. Sie war mit Wasser und Alkohol vollständig mischbar, enthielt weder Rohr- noch Traubenzucker (gewöhnliche Verfälschungen), kein Blei und nur Spuren von Chlor. Der Verf. glaubt, dass sie chemisch reines, wasserfreies Glycerin war. Die geschmolzene Masse erstarrte bei — 18° (0° F.) nicht wieder. — Der Verf. glaubt, dass die beständigen Vibrationen auf der Eisenbahnfahrt durch Deutschland in Verbindung mit der starken Kälte die Veranlassung zum Krystallisiren des Glycerins gewesen sei, und verspricht Versuche anzustellen, bei welchen die Verhältnisse nachgeahmt werden.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Campher.

Von H. Baubigny.

Der in Toluol gelöste Campher wird, wie ich früher (diese Zeitschr. N. F. 2, 408) angab, von Natrium bei 90° angegriffen. Es tritt eine sehr stürmische Reaction ein, begleitet von der Entwicklung von Gasblasen. Dieses veranlasste mich zu der Annahme, dass das Natrium an die Stelle von Wasserstoff im Campher trete und Wasserstoff sich entwickele. Spätere Versuche haben mir indess gezeigt, dass hierbei gar kein Wasserstoff frei wird und dass die beobachtete Gasentwicklung nur ein Sieden des als Lösungsmittel dienenden Kohlenwasserstoffs ist. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. Ein Ballon, der eine Lösung von Campher enthielt, die vollkommen ausreichte, um 1 Grm. Natrium zu lösen, wurde durch 2 mit Quetschhähnen versehene Röhren mit 2 in Quecksilber eingetauchten graduirten Glocken in Verbindung gesetzt. Die eine Glocke *a* enthielt ein bestimmtes Volumen Luft, die andere *b* war ganz mit Quecksilber gefüllt. Beim Beginn des Versuchs wurde der nach *a* führende Quetschhahn geschlossen, so dass das entwickelte Gas in *b* eintreten musste. Nachdem die Reaction beendigt war und das Quecksilber von *b* in die Röhre zurücktrat, wurde der Hahn nach *b* geschlossen und der nach *a* geöffnet, um Luft aus der Glocke *a* in den Ballon zurücktreten zu lassen. Nach vollständigem Erkalten zeigte sich, dass das aus *a* ausgetretene Luftvolumen fast genau so gross war, wie das während der Reaction in *b* eingetretene, ein Beweis,

dass eine Gasentwicklung nicht stattgefunden hatte, denn 1 Grm. Natrium hätte mehr als 500 Cc. Wasserstoff liefern müssen.

Die Reaction des Natriums auf den Campher lässt sich hiernach nicht wohl anders erklären, als dass in der That Wasserstoff des Camphers durch Natrium substituirt wird, dass aber dieser frei werdende Wasserstoff sich sofort im Status nascendi mit einem andern Theile Campher zu Borneol vereinigt. Um das Borneol nachzuweisen, wurde nach Beendigung der Einwirkung Wasser zu der Masse gesetzt, das Toluol abdestillirt, der Rückstand zwischen Papier abgepresst, durch Sublimation gereinigt und darauf nach der Methode von Berthelot (Chim. org. fond. sur la synth. 1, 147) mit dem doppelten Gewicht Stearinsäure behandelt. Nachdem darauf der Campher abdestillirt war, wurde der Aether mit Natronkalk zersetzt und so ein Körper von campherartigem Aussehen erhalten, welcher sich durch die Analyse als reines Borneol erwies. — Ich glaube deshalb, dass die Reaction bei der Einwirkung des Natriums nach der Gleichung

$$3C_{10}H_{16}O + 2Na = 2C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{18}O$$

verläuft. Diese Gleichung erklärt auch die von mir früher schon erwähnte Thatsache, dass ein Aeq. Campher nur mit $^{2}/_{3}$ Aeq. Natrium in Wechselwirkung tritt und dass bei Anwendung gleicher Aequivalente ein Theil des Natriums unangegriffen bleibt.

Ich will bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass ich noch 2 Homologe des Aethylcamphers, den *Methyl-* und den *Amylcampher*, dargestellt habe. Die Eigenschaften beider Verbindungen sind denen des Aethylcamphers sehr ähnlich. Der Siedepunct des Methylcamphers liegt bei ungefähr 194° (corr. unter einem Drucke von 733 Millim.), also niedriger als der des Camphers. Auch sein Rotationsvermögen $[\alpha]$ = ungefähr 10,4° ist bedeutend geringer. Der Amylcampher siedet gegen 277° (corr. unter einem Drucke von 736 Millim.). Ich werde später diese Verbindungen ausführlicher beschreiben.

Ueber Synthese organischer Säuren.

Von L. Carius.

(Sitzungsber. d. Gesellschaft z. Beförd. d. g. Naturwissensch. 1867, 21.)

Wird mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure mit Benzol zusammengeschüttelt und chlorsaures Kalium in sehr kleinen Mengen bei etwas 18° zugefügt, so wird nur chlorige Säure gebildet, indem ein Theil des Benzols sich wahrscheinlich zu Benzensäure oxydirt:

$$C_6H_6 + (ClHO_3)_3 = C_6H_4O_2 + OH_2 + (ClHO_2)_3.$$

Das Hauptproduct der Addition ist eine Säure, welche der Verf. *Trichlorphenomalsäure* nennen will, da sie der Zusammensetzung nach als das Trichlorsubstitut einer der Aepfelsäure homologen Säure, $C_6H_{10}O_5$, erscheint; die Reaction ist:

$$C_6H_6 + (ClHO_2)_3 = C_6H_7Cl_3O_5 + OH_2.$$

Man gewinnt die Trichlorphenomalsäure aus der bei der Darstellung erhaltenen sauren Flüssigkeit durch Ausziehen mit Aether, und reinigt sie durch Krystallisation aus heissem Wasser. Trichlorphenomalsäure krystallisirt aus Wasser, worin sie in der Wärme leicht löslich ist, in monoklinoedrischen Tafeln, aus Alkohol in Prismen desselben Systems. Sie schmilzt bei 131—132°, und verdampft dabei ohne Zersetzung; wenige Grade über dem Schmelzpuncte zersetzt sie sich unter Bildung von Wasser und einer neuen Säure, deren Untersuchung erst begonnen ist; interessant wäre es, wenn diese Zersetzung, wie aus einigen Analysen zu folgen scheint, stattfände:

$$C_6H_7Cl_3O_5 = C_6HCl_3O_2 + (OH_2)_3;$$

die neue Säure wäre dann wahrscheinlich dreifach gechlorte Benzensäure.

Die zunächst wichtigsten Reactionen der Trichlorphenomalsäure sind ihr Verhalten gegen Wasserstoff im Entstehungsmomente und gegen Metalloxyde. Der Chlorgehalt der Säure wird sehr leicht durch Wasserstoff ersetzt; schon bei Behandlung der Lösung mit Zinkpulver tritt unter Erwärmung die Bildung von Chlorzink ein, und durch längere Dauer dieser Behandlung zuletzt unter Zusatz von wenig Salzsäure vollendet sich die Reaction. Das Product ist eine amorphe, leicht lösliche Säure, welche in ihrem Verhalten viel Aehnlichkeit mit an die Zuckerarten sich anschliessenden Körpern besitzt, von der aber die weitere Prüfung zeigte, dass sie eine, wahrscheinlich dreibasische, Säure ist; ihre Entstehung ist:

$$C_6H_7Cl_3O_5 + H_6 = C_6H_{10}O_5 + (ClH)_3.$$ Phenomalsäure (?).

Die Säure wie ihre Salze sind amorph, und besitzen so wenig characterisirende Eigenschaften, dass hier die Analyse allein nicht sicher über die Zusammensetzung oder gar Constitution entscheiden kann.

Durch energischere Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungsmomente auf Trichlorphenomalsäure sollte die unter dem Namen *Adipinsäure* bekannte Säure entstehen:

$$C_6H_{10}O_5 + H_2 = C_6H_{10}O_4 + OH_2.$$

Die unter Anwendung von überschüssigem Zinn und starker Salzsäure, oder von Jodwasserstoff angestellten Versuche haben indess ein anderes Resultat gehabt; es entsteht *Bernsteinsäure,* ein Homologes der Adipinsäure, und eine zweite Verbindung (wahrscheinlich durch Veränderung der bei der Reaction abgeschiedenen Elemente C_2H_4O des Acetaldehyds). Die Reaction ist wahrscheinlich eine unter dem Einflusse der Salz- oder Jodwasserstoffsäure erfolgende Spaltung der erst entstandenen Säure $C_6H_{10}O_5$ nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_5 = C_4H_6O_4 + C_2H_4O.$$

Um die Identität der so gewonnenen Bernsteinsäure[1]) mit der bekannten nachzuweisen, wurde die freie Säure, ihr saures Ammonium-, ihr Baryum-, Blei-, Kupfer- und Silbersalz und ihr Aethyläther analysirt, ferner die Krystallform der Säure und mehrerer Salze, der Schmelzpunct der Säure (er lag bei 180,5° C.), ihr Siedepunct und der des Aethyläthers (derselbe ist corrigirt = 217,4° C. bei 0,7385 Barometerstand), und die Löslichkeit der Säure in Wasser genau untersucht. Es ergab sich hier wie in dem Verhalten gegen die gewöhnlichen Reagentien bei der aus *Benzol* dargestellten Säure völlige Identität mit gewöhnlicher *Bernsteinsäure.*

Die *Ersetzung des Chlors der Trichlorphenomalsäure* durch die Elemente von *Wasserstoffsuperoxyd* findet sehr leicht statt; schon durch Kochen der Lösung in Wasser wird Chlorwasserstoff gebildet. Die Trichlorphenomalsäure bildet Salze, die aber so unbeständig sind, dass ihre neutrale Lösung sehr bald saure Reaction annimmt und Chlormetall enthält. Erhitzt man die Säure mit überschüssigem Barytwasser einige Zeit, so ist die Zersetzung beendigt, und zwar ohne Nebenproducte nach der Gleichung:

$$C_6H_7Cl_3O_5 + (OBaH)_6 = C_6H_3Ba_3O_6 + (BaCl)_3 + (OH_2)_3.$$

Die hier neben Chlormetall entstehende Säure hielt der Verf. anfangs für der Schleimsäure $C_6H_{10}O_8$ isomer, da er den Gehalt der Säure und Salze von $(OH_2)_2$ Krystallwasser als mit zur Constitution derselben gehörig annahm. Er hat sich jetzt überzeugt, dass die neue Säure $C_6H_6O_6$ zusammengesetzt ist, und will sie ihrer Isomerie mit der bekannten *Akonitsäure* wegen

Phenakonsäure

nennen. Man stellt die Säure leicht aus dem wie angegeben erhaltenen und durch Krystallisation gereinigten Baryumsalze dar. Sie ist, wie gesagt, isomer mit Akonitsäure, von der sie sich leicht durch ihre Eigenschaften unterscheiden lässt; auch mit *Fumarsäure* $C_4H_4O_4$ ist sie isomer, aber hier ist die Isomerie eine Polymerie, während sie mit Akonitsäure metamer ist, da sich die rationelle Formel der Phenakonsäure ihrer Entstehung und Salzbildung zufolge ergiebt:

$$O_3\begin{cases}\widehat{C_6H_2(OH)O_2}\\ H_3\end{cases}$$

Von den Eigenschaften der Phenakonsäure führt der Verf. an, dass sie in monoklinoedrischen Blättchen und Prismen mit 1 Aeq. Wasser krystallisirt, durch Sublimation gegen 200° aber in glänzenden Säulchen erhalten wird; 1 Thl. Säure löst sich in 148,7 Thl. Wasser bei 16,5°. Erhitzt erleidet sie unter 170° keine Veränderung, von da an sublimirt sie, und zersetzt sich bei raschern Erhitzen unter Bildung

1) Vergl. diese Zeitschr. N. F. 2, 752. H.

von Wasser und einer neuen Säure. Sie bildet kein Nitrosubstitutionsproduct, und wird durch kochende Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Im Molecül der Phenakonsäure werden 3 At. H leicht durch Metalle ersetzt; alle Salze krystallisiren, und die meisten sind löslich in Wasser. Die *Kaliumsalze* $C_6H_3K_3O_6$, $C_6H_4K_2O_6$ und $C_6H_5KO_6$ sind leicht löslich, das letztere krystallisirt mit OH_2 Krystallwasser in monoklinoedrischen Säulen. *Baryum-* und *Calciumsalz* krystallisiren in schönen perlglänzenden Täfelchen oder auch prismatisch und enthalten beide $(OH_2)_2$ Krystallwasser, welches erst bei 150° vollständig abgegeben wird. Ein *Kupfersalz* von der Zusammensetzung $C_6H_2Cu_4O_6$ ist neben dem $C_6H_3Cu_3O_6$ erhalten worden; beide sind grüne krystallinische Pulver. Die Salze von *Blei* und *Silber* erhält man in schönen glänzenden Kryställchen, wenn man der Lösung des neutralen Calciumsalzes eine ungenügende Menge von essigsaurem Blei oder salpetersaurem Silber zusetzt, nach einigem Stehen scheiden sich die Salze ab. *Phenakonsaures Aethyl*, $C_6H_3(C_2H_5)_3O_6$, ist eine ölige, unzersetzt destillirbare Flüssigkeit.

Nebenproducte bei Darstellung der Trichlorphenomalsäure. Oxalsäure; dieselbe ist ein Product weiterer Einwirkung von Chlorsäure auf schon gebildete Trichlorphenomalsäure und daher in wechselnden Mengen vorhanden. Eine *nicht krystallisirbare chlorhaltige Säure,* deren Zusammensetzung dieselbe wie die der Trichlorphenomalsäure zu sein scheint, wird in nicht sehr kleiner Menge erhalten, lässt sich aber schwer rein darstellen. *Chlorbenzol*, C_6H_5Cl. Die Entstehung desselben lässt sich wohl am besten nach folgender Gleichung denken:

$$C_6H_6 + ClHO = C_6H_5Cl + OH_2,$$

wenn nämlich unterchlorige Säure überhaupt bei der Reaction auftritt, was nicht nachgewiesen ist. Neben dem Chlorbenzol treten wie dieses in veränderlichen Mengen theerartige Zersetzungsproducte auf, vielleicht Monochlorphenol enthaltend.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Di-Isopropyl.

Von Carl Schorlemmer.

Der durch Einwirkung von Chlorjod auf Di-Isopropyl erhaltene feste Körper, welchen ich (diese Zeitschr. N. F. 3, 1) für C_2Cl_6 hielt, da seine physikalischen Eigenschaften ganz damit übereinstimmen (Schmelzpunct 160°, weisse nach Campher riechende Krystalle, schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig) ist, wie Analysen ergeben haben, *zweifach gechlortes Di-Isopropyl* $C_6H_{12}Cl_2$.

Manchester, 31. Jan. 1867.

Ueber den Gerbstoff der Rosskastanie.

Von Dr. Friedrich Rochleder.

(Akad. z. Wien. 54. [1866].)

Schon Vauquelin, Pelletier und Caventou haben Gerbstoff, Letztere in der Rinde, Ersterer in allen Theilen der Rosskastanie nachgewiesen. In der Rinde der Wurzel, des Stammes, der Aeste und Zweige, in den Deckblättern der Blatt- und Blüthenknospen, in den Fruchtschalen, in der Samenhaut der unreifen Früchte findet sich eine nicht unbedeutende Menge von Gerbstoff, die Cotyledonen der unreifen Früchte, sowie die Samenhaut der reifen Früchte enthalten davon sehr wenig. In den Cotyledonen der reifen Frucht ist nichts davon aufzufinden.

Dieser Gerbstoff ist in reinem Zustande fast farblos, geruchlos, von stark adstringirendem Geschmacke, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Die Lösungen färben sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme dunkel, zuletzt erscheinen sie rothbraun. Zusatz von Alkali befördert die Oxydation sehr. Es ist nicht gelungen den Gerbstoff krystallisirt zu erhalten. Eine Lösung des Gerbstoffes in Wasser wird durch eine Eisenchloridlösung intensiv grün gefärbt. Ist der Gerbstoff mit einer Kali-, Natron- oder Ammoniaklösung in kleiner Menge versetzt, so bringt Eisenchlorid eine violette Färbung hervor. Die Gerbstofflösung fällt Leim aber nicht Brechweinsteinlösung. Schwefelsäure, Salzsäure und Metaphosphorsäure, der concentrirten wässrigen Gerbstofflösung zugesetzt, fällen einen Theil desselben in fast farblosen, ins Fleischfarbene spielenden Flocken. Stets bleibt jedoch ein nicht unbedeutender Theil des Gerbstoffes in der sauren Flüssigkeit gelöst. Essigsäure hindert die Fällung durch Mineralsäuren. Wird eine wässrige concentrirte Lösung des Gerbstoffs mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumsulfhydrat versetzt, so fällt ein fleischfarbiger Niederschlag zu Boden, der in Essigsäure haltendem Wasser gelöst werden kann. Diese Lösung enthält unveränderten Gerbstoff. Lösungen von saurem schwefligsaurem Kali oder Natron schlagen viel Gerbstoff aus der wässrigen Lösung nieder. Kochsalz in fester Form einer Gerbstofflösung zugesetzt, scheidet in Flocken, die auf der Flüssigkeit schwimmen, einen bedeutenden Theil des Gerbstoffes aus der Lösung ab. Durch essigsaures Bleioxyd fällt der Gerbstoff als blassrehfarbene, pulvrige Masse, vollständiger aus weingeistiger als aus wässriger Lösung. Der Niederschlag ist in essigsäurehaltigem Wasser löslich und wird daraus durch Alkohol, sowie durch Bleiessig niedergeschlagen. Essigsaure Thonerde fällt aus Gerbstofflösung eine blassrehfarbene Verbindung. In der Siedehitze erfolgt ein Niederschlag auch bei Gegenwart von viel freier Essigsäure. Beim Erkalten löst sich aber der Niederschlag wieder in der Säure grösstentheils auf.

Thonerdehydrat entzieht einer wässrigen Lösung den ganzen Gerbstoffgehalt. Wird eine wässrige Gerbstofflösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, bis auf auf 100 C. erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelkirschroth, es scheiden sich zinnoberrothe Flocken ab, deren Menge sich beim Erkalten der Flüssigkeit noch etwas vermehrt. Eine weingeistige Lösung des Gerbstoffes mit Salzsäure gibt beim Kochen ebenfalls eine kirschrothe Flüssigkeit.

Die Zusammensetzung des Gerbstoffes ist nach sehr zahlreichen und genau übereinstimmenden Bestimmungen: $C_{52}H_{24}O_{24}$.

Gerbstoff, der bei nahe 100° C., aber nicht im Vacuo getrocknet wird, enthält noch $^1/_2$ Atom Wasser zurück ($C_{52}H_{24,5}O_{24,5}$).

Eine wässrige Lösung des Gerbstoffes mit einer wässrigen Lösung von doppeltchromsaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur versetzt, färbt sich augenblicklich dunkel und lässt einen braunen Niederschlag fallen, eine Verbindung des oxydirten Gerbstoffes mit Chromoxyd $C_{52}H_{27}O_{31}.Cr_2O_3$. Das doppeltchromsaure Salz geht dabei in neutrales chromsaures Kali über. Der gewaschene Niederschlag, bei nahe 100° C. im Vacuo getrocknet, zeigt eine hell gelbbraune Farbe. Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure lässt sich aus der frisch bereiteten, noch nicht getrockneten Verbindung das Chromoxyd ausziehen. Es bleibt ein rothbrauner, pulvriger Körper $C_{52}H_{22}O_{26} = C_{52}H_{24}O_{24} - H_2 + O_2$ zurück, der mit Wasser gewaschen und bei 100° C. im Vacuo getrocknet wurde.

Eine Portion Rindengerbstoff wurde in verdünnter Kalilauge gelöst, einige Minuten im Sieden erhalten. Die dunkle Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt, giebt einen rehfarbenen Niederschlag, der in heissem Wasser löslich, in kaltem beinahe unlöslich ist. Bei 100° C. im Vacuo getrocknet, hält dieser Körper noch ein Atom Wasser zurück. Die Verbrennung ergab: $C_{52}H_{25}O_{27}$.

$C_{52}H_{24}O_{24} + 2O = C_{52}H_{24}O_{26}$. Es findet also eine directe Sauerstoffaufnahme statt.

Salze des Gerbstoffes von constanter Zusammensetzung zu erhalten, gelang nicht. Viele Metallsalzlösungen mit einer Gerbstofflösung vermischt, üben eine oxydirende Wirkung auf den Gerbstoff aus. Die Alkalien und Erden verbinden sich mit Gerbstoff zu Salzen, die mit so grosser Schnelligkeit durch den Sauerstoff der Luft oxydirt werden, dass sie zur Analyse nicht verwendbar sind. Manche Basen verbinden sich zwar mit dem Gerbstoffe zu Salzen, die weniger der Veränderung ausgesetzt sind, man erhält sie aber bei wiederholter Darstellung von veränderlicher Zusammensetzung. Die entstehenden Niederschläge sind Gemenge verschiedener basischer Salze in wechselnden Verhältnissen.

Es wurde schon oben erwähnt, dass der Gerbstoff durch erwärmte, verdünnte Mineralsäuren eine Veränderung erleidet, dass eine solche Lösung sich kirschroth färbt und prächtig rothe Flocken fallen lässt, die sich beim Erkalten vermehren. Aehnlich verhält sich eine weingeistige Gerbstofflösung, die mit Mineralsäuren versetzt ist, in der Wärme. Um zu

sehen, ob der Gerbstoff unter diesen Verhältnissen eine Spaltung erleidet, ob etwa Zuckerbildung dabei stattfindet, wurde folgender Versuch angestellt. Eine weingeistige Lösung von Gerbstoff wurde mit Salzsäure vermischt und in einem enghalsigen Kolben durch 12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die prachtvoll kirschrothe Lösung wurde durch ein Filter von einer carminrothen, ausgeschiedenen Substanz getrennt, Wasser dem Filtrat in grosser Menge zugesetzt und der dadurch bewirkte rothe Niederschlag durch ein Filter entfernt. Das Filtrat wurde mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Blei (im frischgefällten Zustande) versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Der dicke Brei wurde mit viel Weingeist von 40° B. vermischt, die Masse auf ein Filter gebracht und mit Weingeist ausgewaschen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit wurden vereint und im Wasserbade eingedampft. Der Verdunstungsrückstand wurde mit beinahe wasserfreiem (98 Proc. Alkohol. haltendem) Weingeist in der Siedhitze gelöst, wobei einige Flocken einer Bleiverbindung ungelöst blieben und durch ein Filter entfernt wurden, das Filtrat der Destillation unterworfen und der geringe Destillationsrückstand in kaltem Wasser gelöst, wobei einige röthliche Flocken ungelöst blieben und entfernt wurden. Diese gelbliche wässrige Flüssigkeit wurde mit Thierkohle behandelt, worauf sie nur äusserst blass weingelb erschien und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der geringe Rückstand löste sich in fast wasserfreiem Alkohol auf und diese Lösung mit Aether vermischt, schied nur einige spärliche graue Flocken ab. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Weingeistes blieb eine Spur eines Körpers, der Fehling'sche Flüssigkeit nicht reducirte, wie zu erwarten stand. Zuckerbildung findet somit nicht statt.

Wie die folgenden Analysen darthun werden, besteht die Veränderung des Gerbstoffes durch erwärmte Mineralsäuren in einer Ausscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff, die in der Form von Wasser austreten. Je nach der Höhe der Temperatur, der Concentration der Säure und der Dauer der Einwirkung, treten zwei oder vier Aequivalente von Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Gerbstoffe als Wasser aus. Es wurden zu wiederholten Malen Substanzen erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $C_{52}H_{22}O_{22}$ entsprach. Es ist jedoch leicht begreiflich, dass es ganz unmöglich ist, die Operation so zu leiten, dass die Einwirkung gerade bei diesem Puncte der Deshydratisirung stehen bleibt, denn entweder ist bereits die Einwirkung weiter fortgeschritten, und man erhält neben $C_{52}H_{22}O_{22}$ auch den Körper $C_{52}H_{20}O_{20}$, der sich nicht von dem andern trennen lässt, oder die Einwirkung ist noch nicht so weit gegangen, dass aller Gerbstoff in $C_{52}H_{22}O_{22}$ umgewandelt wurde. In diesem Falle erhält man ein Product, das als ein Gemenge oder eine Verbindung von dem Körper $C_{52}H_{22}O_{22}$ mit noch unverändertem Gerbstoffe anzusehen ist. Diese Entziehung von Wasserstoff und Sauerstoff kann durch Einwirkung von Wärme auf den Gerbstoff nicht in gleicher Weise bewirkt werden. Gerbstoff aus den Cotyledonen unreifer Früchte dargestellt, in denen

er sich in sehr geringer Menge findet, wurde aus einer concentrirten wässrigen Lösung durch Salzsäure gefällt. Die abgeschiedene, flockige Masse wurde auf einem Filter gesammelt und auf einer unglasirten Porcellanplatte von der grössten Menge der Salzsäure befreit. Man brachte den Gerbstoff über ein Gefäss mit Schwefelsäure und ein Gefäss mit Kalkhydrat ins Vacuum und trocknete ihn. Der trockene Gerbstoff wurde in einem Strome von Kohlensäure einen Tag lang auf 127° C. erhitzt. Er stellte nach dieser Behandlung eine etwas ins Graue ziehende, weisse, spröde Masse dar, wie die Analyse zeigt, um zwei Atome Wasserstoff und Sauerstoff ärmer, als der ursprüngliche Gerbstoff, aber ohne alle Aehnlichkeit mit dem rothen Körper von gleicher Zusammensetzung, der bei der Einwirkung von Säuren bei einer niedrigeren Temperatur entsteht. Der Gerbstoff hatte durch die Hitze seine Farbe nicht geändert, seine Löslichkeitsverhältnisse sind aber andere geworden. Er löst sich nur spurenweise im kalten Wasser auf. In heissem Wasser ist er löslich, die heisse Lösung setzt aber unter Trübung beim Erkalten einen grossen Theil des Gelösten wieder ab und behält nur so viel in Lösung, als durch das Kochen mit Wasser wieder in den ursprünglichen Gerbstoff zurückverwandelt worden war.

Während es gelingt, den durch blosses Erhitzen bei Ausschluss der Luft veränderten Gerbstoff durch Kochen mit Wasser wieder in den ursprünglichen Gerbstoff zurückzuführen, gelang es dem Verf. bei der durch Säuren erzeugten, gleich zusammengesetzten Substanz nicht. Durch blosses Kochen mit Wasser, durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser wird die Zurückverwandlung nicht bewerkstelligt. Durch Kochen mit Alkali bei Ausschluss der Luft geht zwar die rothe Farbe verloren, aber die Lösung enthält eine in Wasser unlösliche, nur in siedendem Wasser schwerlösliche Substanz an das Alkali gebunden. Durch die Einwirkung von Säuren geht demnach eine tiefer greifende Veränderung vor sich.

Es existiren zwei Modificationen der rothen Körper, welche durch die Einwirkung der Säuren (in der Wärme) auf Gerbstoff entstehen. Die eine Modification ist in Alkohol löslich, die andere Modification nicht. Wird eine concentrirte wässrige Lösung von Gerbstoff mit Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit, welche noch viel Gerbstoff enthält, von dem ausgeschiedenen Gerbstoffe abgegossen und im Wasserbade erhitzt, so wird, gleichgiltig, ob die Luft Zutritt hat oder nicht, die Flüssigkeit intensiv kirschroth gefärbt und setzt Flocken von der Farbe des besten Zinnobers ab, deren Menge sich beim Abkühlen der Flüssigkeit noch vermehrt. Die rothe Masse durch ein Filter von der sauren Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, stellt ein prachtvoll rothes, meistens in Alkohol vollkommen lösliches Product dar. Zuweilen bleibt jedoch ein grösserer oder geringerer Theil bei der Behandlung mit Alkohol ungelöst zurück, als dunkelkirschrothe, im feuchten Zustande etwas gelatinöse Masse, die getrocknet und zerrieben ein cochenillerothes Pulver giebt. Die beiden Modificationen zei-

gen ganz dieselbe Zusammensetzung. So wie gegen Weingeist verhalten sich diese beiden Modificationen auch verschieden gegen eine Sodalösung. Die in Weingeist lösliche Modification löst sich mit violetter Farbe, diese geht an der Luft bald in ein schmutziges Rothbraun über. Wird aber die Lösung schnell mit Salzsäure versetzt, so fällt unter Entfärbung der Flüssigkeit die Substanz in hellrothen Flocken heraus. Die in Alkohol unlösliche Modification löst sich in Sodalösung nicht im Geringsten. Die lösliche Modification löst sich in kalter Aetzkalilauge mit smaragdgrüner Farbe auf, diese Lösung oxydirt sich rasch an der Luft und wird missfarbig. Die Lösung vor Sauerstoffzutritt bewahrt und erhitzt, wird bräunlichgelb und färbt sich an der Luft dunkelroth. Die in Weingeist unlösliche Modification löst sich nicht in kalter Kalilauge, sie quillt darin etwas auf und schwimmt in der ungefärbten Lauge, selbst beinahe schwarz gefärbt. Beim Kochen aber findet Lösung statt, und die Lösung in Kali ist dieselbe, in jeder Beziehung man mag die eine oder andere Modification in der heissen Lauge gelöst haben.

Durch Behandlung des Gerbstoffes mit Salzsäure und Alkohol erhält man ebenfalls die rothen Producte wie bei der Anwendung von wässriger Lösung des Gerbstoffes. Es lässt sich jedoch durch längere Einwirkung eine Aetherificirung des rothen Körpers, der die Zusammensetzung $C_{52}H_{20}O_{20}$ besitzt, erzielen. Der Aether, welcher der Formel $C_{56}H_{24}O_{20}$ entsprechend zusammengesetzt ist, existirt ebenfalls in einer in Alkohol löslichen und einer in Alkohol unlöslichen Modification. Durch Kochen mit Kalilauge werden beide Modificationen des Aethers unter Freiwerden von Alkohol zersetzt und an das Kali ist dieselbe Substanz gebunden, gleichviel ob die lösliche oder unlösliche Modification des Aethers mit Kali behandelt wurde. Die Analysen einiger durch Einwirkung von Salzsäure auf Gerbsäure (in der Wärme) entstandenen rothen Producte ergab deren allgemeine Formel: $C_{52}H_{24}O_{24}$ — nHO.

Eine Portion Gerbstoff, aus Zweigrinde dargestellt, wurde mit Salzsäure und Wasser in der Siedhitze so lange erhalten, bis der gebildete Niederschlag schön kirschroth geworden war. Mit Wasser ausgewaschen und im Vacuo getrocknet war die Masse zwischen zinnober- und cochenilleroth gefärbt. Die Analyse gab folgende Zahlen: $C_{208}H_{90}O_{90} = 3(C_{52}H_{22}O_{22}) + C_{52}H_{24}O_{24}$. Mengen der Verbindung von anderen Darstellungen nach Behandlung mit HCl ergaben $2(C_{52}H_{21}O_{21}) = C_{52}H_{20}O_{20} + C_{52}H_{22}O_{22}$, oder $C_{52}H_{20}O_{20}$.

Ein in Alkohol unlösliches, durch Einwirkung von Salzsäure auf Gerbstoff erhaltenes, rothes Product, ebenfalls der Formel $C_{52}H_{22}O_{22}$ entsprechend zusammengesetzt, wurde ebenso mit Kali behandelt, wie die lösliche Modification und gab einen rehfarbenen Körper, der bei 106° C., im Kohlensäurestrom getrocknet, analysirt wurde. Es ergab sich die Formel $C_{52}H_{20,5}O_{20,5}$. Diese Substanz würde, bei etwas höherer Temperatur getrocknet, die Zusammensetzung $C_{52}H_{20}O_{20}$ gezeigt haben. Es wird also bei der Behandlung mit starker Aetzlauge in der Siedhitze der Körper $C_{52}H_{22}O_{22}$ in $C_{52}H_{20}O_{20}$ verwandelt, wie durch

fortgesetztes Erhitzen mit Mineralsäuren, das so gebildete rehfarbene Product unterscheidet sich aber in seinen Eigenschaften von dem rothen durch Säure gebildeten Producte von gleicher Zusammensetzung.

Wird ein durch Kali gewonnenes Product mit Salzsäure und Alkohol in der Wärme behandelt, so bildet sich der Aether $C_{56}H_{24}O_{20}$ ebenso daraus, wie er sich durch Behandlung des Gerbstoffes mit Salzsäure und Alkohol bildet. Auch die durch Behandeln des Gerbstoffes mit Salzsäure oder Schwefelsäure in wässriger Lösung erhaltenen rothen Producte geben mit Salzsäure und Alkohol erhitzt, den Aether $C_{56}H_{24}O_{20}$, von dem eine in Alkohol lösliche Modification existirt, die sich stets neben der in Alkohol unlöslichen bildet.

Wird der Aether, gleichviel, ob die in Alkohol lösliche oder nicht lösliche Modification, mit Kalilauge in einer Atmosphäre von Wasserstoff gekocht, so entweicht mit den Wasserdämpfen gleichzeitig Alkohol und die Kalilösung in Wasserstoff erkaltet, giebt, mit Schwefelsäure versetzt, den rehfarbenen Niederschlag des Körpers, den man auch aus den rothen Körpern auf dieselbe Weise erhält, die durch Säuren in der Wärme aus wässrigen Gerbstofflösungen entstehen.

Es ist schon früher erwähnt worden, dass diese rehfarbene Substanz, die sich bei der Behandlung der rothen Dehydratisirungsproducte des Gerbstoffes mit Kalilösung in der Siedhitze bildet, sich in alkalischer Lösung bei Luftzutritt sehr schnell oxydirt. Die braungelben Lösungen werden dabei schnell, von der Oberfläche aus dunkelroth gefärbt. Eine solche durch 36 Stunden in einem flachen Gefässe der Luft ausgesetzte, dunkelroth gewordene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure zersetzt. Es schieden sich Flocken von der Farbe des Manganoxydhydrates ab, während die Flüssigkeit blass weingelb erschien. Die Flocken wurden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und bei 116° C. im Kohlensäurestrom getrocknet. (Im Filtrate sind nur Spuren organischer Substanz enthalten.)

Die in der Kalilauge gelöste Substanz $= C_{52}H_{20}O_{20}$ hat 4O aus der Luft aufgenommen um in $C_{52}H_{20}O_{24}$ überzugehen.

Die rothen Producte, welche durch Wasserentziehung aus dem Gerbstoffe entstehen, werden durch reducirende Substanzen leicht angegriffen und in wenig gefärbte Producte verwandelt, die im reinsten Zustande wahrscheinlich vollkommen weiss erscheinen würden. Das rothe Product wurde frisch bereitet und noch feucht mit einer concentrirten Lösung von doppelt schwefligsaurem Natron zum Sieden erhitzt. Die rothe Substanz löste sich zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten blass fleischfarbene Flocken sich abschieden, die auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei nahe 100° C. im Vacuo getrocknet wurden.

Es wurde folgende Formel festgestellt: $C_{52}H_{24}O_{22} = C_{52}H_{22}O_{22} + 2H$, die unter gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Natron aus 2HO aufgenommen wurden.

Eine Lösung von Gerbstoff in Alkohol wurde mit Salzsäure versetzt, am Wasserbade erhitzt, von den wenigen ausgeschiedenen dun-

kelrothen Flocken die prachtvoll kirschrothe Lösung abfiltrirt und Stücke von Zink hineingestellt, die mit Platindraht umwickelt waren. Von Zeit zu Zeit wurde etwas Salzsäure zugefügt. Nach 18stündigem, ruhigem Stehen war die Flüssigkeit in dünnen Schichten goldgelb. Sie wurde filtrirt und mit viel Wasser vermischt, wodurch ein reichlicher, flockiger Niederschlag von blasser Fleischfarbe entstand. Er wurde mit Wasser gewaschen, zuerst im Vacuo über Schwefelsäure und dann bei 103° C. in einem Kohlensäurestrom getrocknet.

Rechnet man 1HO, welches bei 103° C. noch nicht ausgetrieben wurde, ab, so ist der Körper entstanden nach dem Schema $C_{52}H_{22}O_{22} + H_4 = C_{52}H_{24}O_{20} + 2HO$ oder $C_{52}H_{20}O_{20}$ hat H_4 direct aufgenommen.

Wird Gerbstoff mit Kalihydrat geschmolzen, so zerfällt er in Phloroglucin und Protocatechusäure. Zweckmässiger verwendet man zum Schmelzen mit Kalihydrat das rothe Product, welches entsteht, wenn eine wässrige Lösung des Gerbstoffes mit Salzsäure vermischt, längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wird. Wird das Schmelzen vorgenommen, so nimmt man einen Theil des rothen Körpers und drei Theile von Kalihydrat und etwas Wasser und erhitzt in einem geräumigen Silbertiegel. Es entwickelt sich zuletzt Wasserstoff. Ist das Schmelzen in entsprechender Weise zu Ende geführt worden, so erstarrt die geschmolzene Masse zu einem Kuchen von Krystallen. Nach dem Erkalten der Masse, das man durch Einsenken des Tiegels in kaltes Wasser möglichst beschleunigt, wirft man denselben in ein Gefäss, in dem sich mit Wasser verdünnte Schwefelsäure befindet. Man filtrirt die schwach aber deutlich sauer reagirende Flüssigkeit von einigen dunkelbraunen Flocken ab, und schüttelt sie zu wiederholten Malen mit Aether, welcher neben Spuren einer amorphen, gelben Substanz das Phloroglucin und die Säure löst, welche den ganz unpassenden Namen der Protocatechusäure führt. Der Aether wird im Wasserbade der Destillation unterworfen. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, durch Destillation im Vacuo von Essigsäure gereinigt und der Rückstand in Wasser gelöst durch Bleizuckerlösung gefällt. Der Bleiniederschlag, mit dem ersten Bleisalze vereinigt, wird in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei durch ein Filter getrennte Flüssigkeit wird über Schwefelsäure im Vacuo verdunstet. Es krystallisirt die sogenannte Protocatechusäure heraus. Die vom Bleizalz dieser Säure abfiltrirte Flüssigkeit, welche das Phloroglucin enthält, wird mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, durch ein Filter vom Schwefelblei getrennt und im Wasserbade eingeengt. Man setzt hierauf der concentrirten Lösung des Phloroglucin etwas kohlensaures Natron zu und schüttelt mit Aether, bis alles Phloroglucin ausgezogen ist, welches nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibt und aus einer Lösung in Wasser in wohlausgebildeten Krystallen erhalten wird. Der Verf. bemerkt, dass es ein ganz bestimmtes Verhältniss giebt, bei welchem Eisenchloridlösung

und Phloroglucin eine intensiv violette Färbung geben, die nicht in dieser Weise eintritt, wenn der eine oder andere Körper in grösserer Menge zugegen ist.

Die Spaltung des Gerbstoffes geht daher nach dem Schema vor sich: $C_{52}H_{24}O_{24} + 4O = 2(C_{12}H_6O_6) + 2(C_{14}H_6O_8)$. Die Spaltung des rothen, durch Wasserentziehung aus dem Gerbstoff erhaltenen Productes dagegen nach dem Schema: $C_{52}H_{22}O_{22} + 2HO + 4O = 2(C_{12}H_6O_6) + 2(C_{14}H_6O_8)$. Die Resultate der bis jetzt angegebenen Versuche lassen sich somit kurz zusammen fassen. 1. Der Gerbstoff, der in beinahe allen Theilen von *Aesculus Hippocastanum* sich findet, ist der Formel $C_{52}H_{24}O_{24}$ entsprechend zusammengesetzt. 2. Durch Behandlung mit doppelt chromsaurem Kali geht dieser Gerbstoff unter Verlust von H_2 und Aufnahme von O_2 in eine Verbindung über, welche der Formel $C_{52}H_{22}O_{26}$ in ihrer Zusammensetzung entspricht. 3. Der Gerbstoff mit Mineralsäuren in verdünntem Zustande bei höherer Temperatur in Berührung verliert Sauerstoff in der Form von Wasser und es entstehen zwei Körper, deren Zusammensetzung durch die Formeln $C_{52}H_{22}O_{22}$ und $C_{52}H_{20}O_{20}$ ausgedrückt wird. 4. Der Gerbstoff wird durch blosses Erhitzen bei Ausschluss der Luft in ein Anhydrid übergeführt ($=C_{52}H_{22}O_{22}$), das durch blosses Kochen mit Wasser wieder in den ursprünglichen Gerbstoff übergeht. 5. Der Gerbstoff oder die rothen Entwässerungsproducte desselben werden durch schmelzendes Kali in sogenannte Protocatechusäure und Phloroglucin zerlegt.

Mit dem Gerbstoffe in nächstem Zusammenhange steht die Capsulaescinsäure, die der Verf. in den Fruchtschalen aufgefunden hat, die im Jahre 1855 gesammelt wurden. In den drei früheren Jahren, sowie in den folgenden eilf Jahren war von dieser Säure in den Fruchtschalen nichts zu finden. Der Verf. giebt kurz die Bereitungsweise dieser Säure an, die zu ihrer Auffindung geführt hatte. Die Fruchtschalen wurden zerquetscht und mit Weingeist von 36° B. ausgekocht. Das concentrirte, bräunlich gefärbte, durch Leinwand colirte Decoct erstarrte beim Erkalten zu einer zitternden Gallerte. Nach zwölf Stunden wurde die Masse auf Leinwandfilter gebracht. Die abgetropfte Flüssigkeit wurde im Wasserbade der Destillation unterworfen. Der Destillationsrückstand, welcher das Aussehen eines Seifenleims hatte, wurde mit Wasser vermischt, bis 50° C. erwärmt und mit Bleizuckerlösung versetzt. Der dadurch entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter mit Wasser gewaschen, mit verdünnter Essigsäure digerirt und die entstandene Lösung von dem ungelöst gebliebenen Antheile durch Filtriren geschieden. Der auf dem Filter gebliebene bräunlichgraue Niederschlag in Wasser vertheilt, wurde durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die Flüssigkeit vom Schwefelblei durch ein Filter getrennt und nochmals mit Bleizuckerlösung gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wurde mit Weingeist von 36° B. ausgekocht, mit Weingeist ausgewaschen und dann unter Weingeist mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit gab

beim Verdunsten farblose Krystalle, die sich ohne Veränderung aus verdünnter heisser Salzsäure umkrystallisiren liessen, ohne Zersetzung sublimirt werden konnten und in wässriger Lösung mit Eisenchlorid versetzt, eine dunkel grünlichblaue Flüssigkeit gaben. Die Krystalle in Kalilauge gelöst und zum Sieden erhitzt, gaben eine Flüssigkeit, die in ihrem Verhalten ganz einer Lösung von Gallussäure in Kali glich.

Die Zusammensetzung der bei 100° C. im Vacuo getrockneten Säure ergab: $C_{26}H_{12}O_{16}$.

Es spricht Vieles dafür, dass diese Säure, welche mit der dreifach acetylirten Gallussäure gleich zusammengesetzt ist, eine Phloroglucinverbindung der Gallussäure ist. Die nahe Beziehung zum Kastaniengerbstoffe wäre dann leicht verständlich.

Mit dem Gerbstoffe, von dem bisher die Rede war, steht ein anderer Gerbstoff in nächstem Zusammenhange, der sich in den kleinen Blättchen der Rosskastanie findet, so lange diese noch ganz in den Blattknospen eingeschlossen sind. Er hat mit dem bis jetzt besprochenem Gerbstoffe grosse Aehnlichkeit in allen Eigenschaften. Wenn die Knospen sich entfalten und die jungen Blätter an das Licht kommen, ist dieser zweite Gerbstoff noch neben dem andern in kleiner Menge vorhanden. Einige Stunden nach der Entfaltung der Knospen hat ihn der Verf. in den jungen Blättern nicht mehr gefunden. Es ist mit viel Mühe und Zeitaufwand verbunden, die kleinen, noch in den Knospen eingeschlossenen Blättchen von den Deckblättern zu befreien, um sich eine hinreichende Menge Material zu verschaffen. Die Blättchen selbst machen dem Gewichte nach den kleineren Theil der Knospen aus und enthalten obendrein eine äussert geringe Menge von löslichen Bestandtheilen. Es war unter diesen Verhältnissen nicht möglich so viel Material zu gewinnen als zu einer ausgedehnten Untersuchung nothwendig gewesen wäre. Der weingeistige Auszug der Blättchen wurde mit weingeistiger Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit essigsäurehaltendem Wasser digerirt. Die Lösung wurde von dem ungelösten Antheile durch ein Filter getrennt und das Filtrat mit Bleiessig gefällt. Dieser Niederschlag, mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, giebt nach Entfernung des Schwefelbleies eine weingelbe Flüssigkeit, die im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet, einen amorphen, stark adstringirend schmeckenden, röthlichbräunlichen, spröden Rückstand lässt. Die Säure war, so dargestellt, sicher nicht vollkommen rein, aber doch dem Zustande der Reinheit nahe, und hatte die Zusammensetzung: $C_{52}H_{26}O_{28}$.

Aus einer Quantität von Blättern, die eben aus den Knospen hervorgebrochen waren, wurde durch fractionirtes Fällen eines weingeistigen Auszuges mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung eine Anzahl von Bleisalzen erhalten, die zum Theil den eben in Rede stehenden Gerbstoff, zum Theil den früher besprochenen Gerbstoff $C_{52}H_{24}O_{24}$ enthielten. Auch eine äusserst kleine Menge eines dritten, ähnlichen Körpers war darin enthalten, der sich von den zwei vorhergehenden

dadurch unterscheidet, dass seine wässrige Lösung mit Salzsäure zum Sieden erhitzt, weisse Flocken ausscheidet. Eine Portion der gefällten Bleisalze wurde nach der andern mit Essigsäure und Wasser digerirt, von dem Ungelösten abfiltrirt und mit Bleiessig gefällt, die Bleiessigniederschläge in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von den Schwefelbleiportionen abfiltrirten Flüssigkeiten wurden im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet, bis sie sehr concentrirte Lösungen darstellten. Diese wurden mit concentrirter Salzsäure versetzt, die dadurch gefällten Flocken von den Mutterlaugen getrennt, über Schwefelsäure und Kalkhydrat ins Vacuum gestellt und die abfiltrirten stark sauren Mutterlaugen zum Sieden erhitzt. Auf diese Art wurde aus einer Fraction der obige Körper abgeschieden. Bei 100° C. im Vacuo getrocknet, zeigte er folgende Zusammensetzung: $C_{52}H_{24}O_{26}$. Die bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuo getrocknete Substanz $C_{52}H_{26}O_{28}$ hat bei 100° C. getrocknet 2HO abgegeben. $C_{52}H_{26}O_{28} = C_{52}H_{24}O_{26} + 2HO$. Durch Erhitzen der salzsauren Flüssigkeit, aus welcher diese Substanz gefällt worden war, entstand ein mennigrother Niederschlag, der bei 100° C. im Vacuo getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigte.

Die Entstehung dieses Körpers aus dem entsprechenden Gerbstoffe beruht also gleichfalls auf einer Wasserentziehung. Der Ueberganz dieses in den jungen Blättern enthaltenen Gerbstoffes, den man Phyllaescitannin nennen könnte, in den Gerbstoff $C_{52}H_{24}O_{24}$ würde durch Austritt von zwei Atomen Sauerstoff unter Einwirkung des Lichtes vor sich gehen. $C_{52}H_{24}O_{26} - 2O = C_{52}H_{24}O_{24}$.

Diese Arbeit ist theilweise unter Mitwirkung des Herrn A. Kavalier ausgeführt.

Ueber die Trennung des Kaliums vom Natrium und mehren anderen Substanzen vermittelst Platinchlorid.

Von R. Finkener.

(Pogg. Ann. 129, 637.)

Die gewöhnliche Methode zur Trennung von Kalium und Natrium durch Platinchlorid lässt sich nur ausführen, wenn beide Metalle an Chlor gebunden sind. Hat man sie als Sulfate, so kann man nach dem Verf. folgendermassen verfahren. Man löst die Salze in wenig Wasser, setzt Salzsäure zu und dann so viel Platinchlorid, dass durch einen ferneren Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht und die Lösung intensiv gelb erscheint. Man verdünnt nun mit so viel Wasser, dass beim Kochen alles Kaliumplatinchlorid in Lösung geht und dampft dann im Wasserbade ein bis zur breiigen Consistenz, nicht ganz zur Trockne. Der erhaltene Rückstand wird unter Umrühren allmälig

mit dem 15—20fachen Volum eines Gemisches von 2 Vol. Alkohol (spec. Gew. 0,8) und 1 Vol. Aether übergossen, dann auf ein Filter gebracht und mit demselben Gemische gewaschen. Auf dem Filter ist nun Kaliumplatinchlorid und fast alles Natriumsulfat. Letzteres wird durch eine kalt gesättigte Salmiaklösung ausgezogen, indem man das Filter damit wäscht bis das Filtrat frei von Schwefelsäure ist. Aus der alkoholischen Lösung und der Salmiaklösung kann das Natrium durch Eindampfen u. s. w. leicht bestimmt werden. Das Kaliumplatinchlorid aber wird am besten nach dem Trocknen mit dem Filter in einem Tiegel verkohlt und dann im Wasserstoffstrome schwach geglüht. Schon bei 240° wird das Platin leicht reducirt. Nachher zieht man das Chlorkalium aus der geglühten Masse aus und wiegt es direct oder titrirt mit Silberlösung. Aus dem Gewichte des Platins folgert man gewöhnlich eine zu grosse Menge Kalium. — Andere Salze der Alkalimetalle führt man vorher durch Abdampfen mit Schwefelsäure in Sulfate über und directe Versuche zeigten dem Verf., dass hierbei Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phophorsäure, Arsensäure und Borsäure keinen Einfluss auf die Kaliumbestimmung haben. Einen zu grossen Ueberschuss von Schwefelsäure muss man vermeiden, weil dadurch etwas Kaliumplatinchlorid zersetzt werden und durch den Alkohol nachher schwefelsaures Platinoxyd in Lösung gehen kann. Dadurch, dass das Kalium nicht vollständig gefällt wird, dass ferner Kaliumplatinchlorid durch Salmiaklösung zersetzt wird und endlich das Kaliumplatinchlorid meistens etwas Natrium enthält, können Fehler entstehen. Nur höchstens 0,06 Proc. des Kaliums gehen aber in die alkoholische Lösung ein; die Menge des durch die Salmiaklösung gelösten Kaliums beträgt 0,13—0,26 Proc. des Kaliums, sie ist um so grösser, je höher die Temperatur ist, bei der das Chlorammonium auf Kaliumplatinchlorid gebracht wird und je mehr freie Salzsäure die Salmiaklösung enthält; die Menge des mit dem Kaliumplatinchlorid niedergeschlagenen Natriums beträgt auf 100 Th. Kalium 0,16—0,35 Th. Natrium und ist um so grösser, je concentrirter die Lösung beim Ausfällen war.

Kalium und Lithium lassen sich auf demselben Wege trennen. Natrium, Kalium und Lithium trennt man, indem man das Gemisch von Kaliumplatinchlorid und Natriumsulfat auf dem Filter sammelt und aus der alkoholischen Lösung das Lithium als Phosphat fällt. Erst nachdem das Lithium entfernt ist, trennt man Kalium und Natrium wie oben angegeben. Auch bei Gegenwart von Arsensäure, Borax, Natriumphosphat, Magnesiumsulfat, Zink-, Mangan-, Eisen-, Nickel-, Kupfervitriol und Thonerdesalzen kann man das Kalium nach obiger Methode bestimmen. — Kalium, Natrium und Lithium kann man nach dem Verf. auch auf die Weise trennen, dass man die Substanz in Salzsäure löst, dann durch Zusatz von Platinchlorid alle drei Metalle in Platindoppelverbindungen überführt und schliesslich mit Aether-Alkohol das Natrium- und Lithiumsalz auszieht. (Auf 1 Grm. Substanz 30 Cc. Salzsäure von 1,05 spec. Gew., 4 Cc. Platinlösung,

die 1,6 Grm. Pt enthalten, 150 Cc. absoluten Alkohol und 25 Cc. Aether). Das Gemisch lässt man einige Stunden, vor Verdunstung geschützt, stehen, dann filtrirt man, wäscht mit einer salzsäurehaltigen Mischung von Aether und Alkohol, schliesslich mit reinem Aether-Alkohol aus, trocknet und wiegt. Der Rückstand ist reines Kaliumplatinchlorid.

Ueber die Producte der trocknen Destillation einiger glycolsauren Salze.

Von W. Heintz.

(Ann. Ch. Pharm. 140, 257.)

Bei der Destillation des glycolsauren Kupfers entsteht Glycolsäure, Dioxymethylen, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Glycolsaure Thonerde (ein unkrystallisirbares Salz, erhalten aus glycolsaurem Baryt und schwefelsaurer Thonerde) liefert die nämlichen Producte, indess nur sehr wenig Kohlensäure. In keinem Falle ist die Quantität des Dioxymethylens so gross, dass dasselbe vortheilhaft auf diesem Wege gewonnen werden könnte. Glycolsaurer Kalk, gemischt mit überschüssigem Kalk, liefert ein wässriges Destillat und eine grünlichgelbe, zwischen 180 und 200° siedende, ölige Flüssigkeit, deren Analyse Zahlen ergab, welche der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ entsprechen; Verf. hält jedoch diesen Körper nicht für ein reines Product.

Ueber einige Wismuthverbindungen.

Von Wilh. Lüddecke, stud. pharm.

(Ann. Chem. Pharm. 140, 277.)

Schwefelsaures Wismuthoxyd-Ammoniak: $\left.\begin{matrix}2\text{SO}_2\\ \text{Bi,NH}_4\end{matrix}\right\}\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich sofort aus, wenn eine Lösung von 109 Thl. Wismuth in 100 Thl. Salpetersäure mit einem Ueberschusse von saurem schwefelsaurem Ammoniak versetzt wird. Regelmässige sechsseitige Tafeln, durch Wasser zersetzbar, leicht löslich in Salzsäure und in Salpetersäure, schwer in concentrirter Schwefelsäure und heissen verdünnten Säuren. Bei längerer Berührung mit kalter Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure wird es in mikroskopische Nadeln eines neuen Salzes verwandelt, von welchem die überstehende essigsaure oder schwefelsaure Lösung beim Erhitzen noch mehr abscheidet. Das mit Essig-

säure dargestellte Salz erwies sich bei der Analyse als basisch schwefelsaures Wismuthoxyd: $\left.\begin{matrix}S\Theta_2,H\\Bi\end{matrix}\right\}O_3 + H_2O$. (Verf. nennt dieses Salz zweifach-schwefelsaures Wismuthoxyd.) Sowohl das letztere Salz als das Ammoniak-Doppelsalz gehen bei längerem Kochen mit Wasser in einfach(?)-schwefelsaures Witmuthoxyd über.

Heintz (Pogg. Ann. 63, 55) giebt an, ein schwefelsaures Wismuthoxyd-Natron könne nicht durch Zusatz von saurem schwefelsaurem Natron zu salpetersaurem Wismuth erhalten werden. Verf. fand, dass bei Anwendung ziemlich concentrirter Lösungen mikroskopische Prismen eines Doppelsalzes niederfallen, für welches seine Analysen, abgesehen von dem wechselnden Wassergehalt, die Formel: $\left.\begin{matrix}(S\Theta_2)_9\\Bi_4Na_6\end{matrix}\right\}\Theta_{18}$ wahrscheinlich machen.

Heintz (Pogg. Ann. 63, 84) fand, dass die Bestimmung der Salpetersäure in Wismuthsalzen durch Kochen mit Barytwasser, Fällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Bestimmung des gelösten Baryts, ungenaue Resultate gebe. Dem entgegen fand Verf. die Angabe Ruge's (Journ. pr. Chem. 96, 115) bestätigt, dass die Methode brauchbar ist, wenn das Kochen mit Barytwasser so lange fortgesetzt wird, bis das ausgeschiedene Wismuthoxyd vollkommen gelb ist.

Ueber die Triglycolamidsäureäther und das Triglycolamidsäuretriamid (Trioxyäthylenammonamin), und über die Constitution der Harnstoffe.

Von W. Heintz.

(Ann. Ch. Pharm. 140, 264.)

Triglycolamidsäureäther wurde dargestellt durch 6—8 stündiges Erhitzen von triglycolamidsaurem Silber und Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 100°; über 100° explodirt das Silbersalz. Der Aether ist ein dickflüssiges Liquidum von fruchtartigem Geruch und Geschmack, schwerer als Wasser, darin wenig löslich, indessen leichter löslich in kaltem Wasser als in heissem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Er siedet unter theilweiser Zersetzung bei 280—290°; beim Erhitzen im Löffelchen entstehen mit wenig leuchtender Flamme brennbare Dämpfe, der dann entstehende feste Rückstand verkohlt bei stärkerem Erhitzen mit dem Geruch der Destillationsproducte stickstoffhaltiger Körper. — Durch Salzsäure oder Alkalien entsteht Triglycolamidsäure. Die Analyse ergab die Formel $NC_{12}H_{21}O_6 = N(C_2H_2(C_2H_5)O_2)_3$.[1])

Triglycolamidsäuretriamid. Leitet man in die Lösung des Aethers

---

1) $C = 12$; $O = 16$.

in absolutem Alkohol Ammoniak bis zur Sättigung ein, so setzt sich nach einiger Zeit Triglycolamidsäuretriamid in kleinen nadelförmigen Krystallen ab. Die Mutterlauge enthielt eine kleine Menge eines in Alkohol leicht löslichen Körpers, verschieden von dem Triglycolamidsäuretriamid durch die Eigenschaften seines Platindoppelsalzes, der nicht weiter untersucht wurde. Das Triglycolamidsäuretriamid ist zu reinigen durch Abpressen und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in welchem es nur schwer löslich ist und sich beim Erkalten in harten, farblosen mikroskopischen Blättchen absetzt. Es ist leicht in heissem, ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich, krystallisirt aus Wasser in rechtwinkligen Tafeln, deren Ecken häufig unter Winkeln von 146,30° und 123,30° abgestumpft sind. Reagirt neutral, entwickelt mit verdünnter Natronlauge sofort Ammoniak, ebenso beim Erhitzen der wässrigen Lösung. Die Analyse ergab die empirische Formel $C_6H_{12}N_4O_3$, woraus Verf. folgende rationelle Formeln ableitet:

$$N\left\{\begin{matrix}C_2H_2O\\NH_2\end{matrix}\right\}^3 \quad \text{oder} \quad N[N(C_2H_2O,HH)]_3.$$

Das Triglycolamidsäuretriamid verbindet sich mit Säuren, die Lösungen mit überschüssiger Säure werden bei längerem Stehen, rascher beim Kochen zersetzt unter Bildung von Ammoniaksalz. — Das salzsaure Salz $C_6H_{12}N_4O_3.HCl$ wird durch Lösen des Triamids in kalter Salzsäure und sofortigen Zusatz von Alkohol und Aether als krystallinischer Niederschlag erhalten; er wird mit Aetheralkohol gewaschen, abgepresst, in kaltem Wasser gelöst; die Lösung liefert beim Verdunsten harte Prismen mit Winkeln von nahezu 56° und 124°, begränzt durch gerade Endflächen, zeigen oft auch ein, unter nahezu 123° auf die scharfe Prismenkante gerade aufgesetztes Flächenpaar. Reagirt sauer, wenig in Alkohol, nicht in Aether löslich. — Das Platinsalz $2(C_6H_{12}N_4O_3HCl)PtCl_4$ entsteht durch Zusatz von Platinchlorid und absolutem Alkohol zu einer salzsauren Lösung des Triamids, Auspressen des entstehenden Niederschlages und Umkrystallisiren desselben aus heissem Wasser; bildet glänzende dunkelgelbe rectanguläre dünne Blätter, sehr schwer in Wasser löslich, nicht in Alkohol oder Aether. Wird die Lösung des Triamids mit Salzsäure und Platinchlorid erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten Platinsalmiak und ein anderes Platinsalz ab, welches dunkler gefärbte, Weberschiffchen ähnliche Krystalle bildet, schwerer löslich ist, bis jetzt aber nicht näher untersucht wurde. — Das Goldsalz $C_6H_{12}N_4O_3.HCl.AuCl_3$ bildet goldglänzende nadelförmige oder langgestreckte blättrige Krystalle, die unter dem Mikroskop als schief rhombische Prismen mit Winkeln von nahezu 94° erscheinen. Die scharfen Prismenkanten sind stets sehr stark abgestumpft, auf die stumpfen Prismenkanten ist eine schiefe Endfläche unter einem Winkel von 80°, wie es scheint, gerade aufgesetzt. Das Salz ist schwerlöslich in kaltem Wasser; wird durch ein Gemisch von Alkohol und Aether zersetzt. — Die Lösung des Triamids in verdünnter Schwefelsäure hinterlässt beim Verdunsten lange prismatische Krystalle, die Lösung in Oxalsäure und Salpeter-

säure, ebenfalls krystallisirte Salze, die Lösung in Essigsäure unverändertes Triamid.

Verf. knüpft an seine Versuche theoretische Betrachtungen an über die Constitution des Harnstoffs, bezüglich deren wir auf die Originalabhandlung verweisen.

Ueber die Reduction aromatischer Verbindungen durch Zinkstaub.

Von Adolf Baeyer.

(Mitgetheilt aus den Monatsberichten der Berliner Akademie in Ann. Ch. Pharm. 140, 295.)

Wird Phenol dampfförmig über erhitzten Zinkstaub geleitet, so entsteht Benzol, daneben in geringer Quantität feste und flüssige Producte, von welchen eines den angenehmen, geraniumartigen Geruch des Phenyläthers besitzt. Benzoësäure und Phtalsäure werden durch erhitzten Zinkstaub reducirt zu Bittermandelöl. — Oxindol C_8H_7NO (diese Zeitschr. N. F. 2, 685) wird durch Erhitzen mit Zinkstaub reducirt zu Indol C_8H_7N, einem Körper, der in seinen Eigenschaften dem Naphtylamin gleicht, ebenso riecht, bei hoher Temperatur destillirt und sich zu einem krystallinisch erstarrenden Oel verdichtet, und einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn kirschroth färbt.

Ueber Synthese organischer Körper.

Von L. Carius.

(Ann. Ch. Pharm. 140, 317.)

Chlorigsäurehydrat — eine Lösung von chloriger Säure in Wasser — verbindet sich mit Benzol unter Austritt von Wasser nach der Gleichung:

$$C_6H_6 + 3ClHO_2 = C_6H_7Cl_3O_5 + H_2O.$$ [1]

Statt der chlorigen Säure wendet man am besten ein Gemisch von chlorsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure an. Dabei oxydirt sich ein Theil des Benzols durch die Chlorsäure (Verf. glaubt, das Oxydationsproduct sei Benzensäure); ein anderer Theil verbindet sich mit der durch Reduction der Chlorsäure entstandenen chlorigen Säure. Das Additionsproduct $C_6H_7Cl_3O_5$, eine farblose dicke Flüssigkeit, erhält man durch Ausziehen der sauren wässrigen Lösung mit Aether. Die Verbindung reagirt sauer, sie bildet Salze, die aber

---

1) C = 12; O = 16.

so wenig beständig sind, dass sie schon beim Stehen oder Erwärmen ihrer Lösung zerfallen in Chlormetall und in eine neue dreibasische Säure: $C_6H_7Cl_3O_5 + 3H_2O = C_6H_8O_8 + 3HCl$. Die Säure $C_6H_8O_8$ krystallisirt in monoklinen Tafeln und Prismen. Ihr Baryum- und Calciumsalz, sowie das in Wasser lösliche und sehr beständige Silbersalz krystallisiren gut.

Bei Behandlung mit Zink und Salzsäure entseht aus $C_6H_7Cl_3O_5$ eine Verbindung $C_6H_{10}O_5$.

Ueber die Absorption von Wasserstoff und Kohlenoxyd von geschmolzenem Kupfer. Von Caron. — Erhitzt man in einem Porcellanschiffchen Kupfer in einem Strome gut gereinigten Wasserstoffs etwas über seinen Schmelzpunct, so zeigt das Metall eine ruhige glänzende Oberfläche, wie das Quecksilber; lässt man jetzt langsam erkalten, so geräth die Oberfläche kurz vor dem Erstarren des Metalls in Wallen und das entweichende Gas wirft eine Menge feiner Kupfertröpfchen umher, welche als erstarrte glänzende Kügelchen niederfallen und die Wände der Gefässe überziehen. Gegen Ende dieser Art von Sieden scheint das Metall sich aufzublähen und erstarrt vollständig nach einer letzten Eruption, welche die Oberfläche ein oder mehremale emporhebt. Das erkaltete Metall zeigt an seinem unteren Theil grosse und tiefe Höhlungen, welche es bisweilen ganz durchziehen; der obere Theil ist matt, ohne deutlich krystallinisches Aussehen und beim Zerschlagen bemerkt man auch im Innern eine Menge von Höhlungen, die Wasserstoffgas eingeschlossen enthalten. Ein solches Kupfer hat häufig nur das spec. Gewicht 7,2 anstatt 8,8. Ersetzt man das Wasserstoffgas durch Kohlenoxyd, so treten dieselben Erscheinungen auf. Dies ist ebenfalls der Fall bei Anwendung von Ammoniak und Kohlenwasserstoff, aber hier ist die Erscheinung complicirter. Der Verf. will später darauf zurückkommen. Wendet man indess statt des Porcellanschiffchens ein Schiffchen aus Kalk an, so bemerkt man beim Erkalten kein Aufwallen und man erhält ein Kupfer ohne Aufblähungen, dessen spec. Gewicht etwas grösser, als das des gewöhnlichen geschmolzenen Kupfers ist. Ein Schiffchen von Gaskohle giebt dasselbe Resultat. Auch bei Anwendung von porösem Porcellan erhält man ein compactes Metall, dessen spec. Gewicht aber nie so gross, wie das in Kalk oder Gaskohle erhaltene ist. — Das Kupfer verhält sich demnach gegen Wasserstoff ebenso wie das Silber gegen Sauerstoff, beide Metalle geben beim Festwerden das absorbirte Gas ab, aber das Silber spratzt ebensowohl in Kalk, wie in Porcellan. Diese Eigenschaft kommt aber nicht allen Metallen zu. Wasserstoff verursacht beim Antimon Spratzen, wie beim Kupfer, aber nicht beim Silber und Zinn. Die einzige Wirkung auf die beiden letzteren Metalle besteht in einer geringen Erhöhung des spec. Gewichtes (offenbar in Folge der Reduction von etwas gewöhnlich darin enthaltenem Oxyd) und darin, dass dieselben ungewöhnlich gross krystallisiren.
(Compt. rend. 63, 1129.)

Ueber die Bereitung von Kalktiegeln für grosse Hitze. Von David Forbes. Ein gewöhnlicher Thontiegel wird mit Kienruss dicht vollgestampft, dann der innere Theil mit einem Messer herausgeschnitten, so dass nur ein ½ Zoll dicker oder noch dünnerer Ueberzug bleibt, welcher darauf mit einem dicken Glasstab glatt und blank gerieben wird. Hierauf füllt man den Tiegel mit fein gepulvertem kaustischen Kalk, presst nieder, schneidet wieder wie vorher eine Höhlung aus und glüht stark. Der Kalk sintert dann fest zusammen und bildet einen starken compacten Tiegel, welcher von dem Thontiegel durch die Kohleschicht getrennt ist und ge-

wöhnlich leicht herausgenommen werden kann. Aehnliche Tiegel lassen sich ohne Zweifel auch mit Magnesia und Thonerde bereiten.

(Chem. News, 1867, 3.)

Chemische Notizen. Von F. Stolba. — 1. Kolbenputzer. Um aus Digerirflaschen u. s. w. fest haftende Substanzen zu entfernen, benutzt der Verf. einen etwa 4 Mm. dicken Glasstab, dessen beide Enden unter einem Winkel von circa 130° gebogen und mit einem dicht anschliessenden Kautschuckschlauch überzogen sind.

2. Bildung von kalihaltigem anderthalb kohlensauren Natron. Eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Kali-Natron giebt nach wochenlangem Stehen grosse säulenförmige Krystalle, die dem monoklinen Systeme angehören. Die Analyse ergab bei verschiedenen Darstellungen die Zusammensetzung $2\left[2\left.\begin{matrix}Na\\K\end{matrix}\right\}O.3\,CO_2\right] + 7HO$ oder $2\left.\begin{matrix}Na\\K\end{matrix}\right\}O.\,3CO_2 + 3HO$. Die neutralen kohlensauren Salze ziehen also Kohlensäure aus der Luft an.

3. Abscheidung von Rubidium aus Salpeter-Mutterlaugen. Die verarbeitete Mutterlauge stammte von Salpeter, zu dessen Darstellung Stassfurter Chlorkalium verwendet war. Die Mutterlauge selbst zeigte keine Rubidiumreaction, wohl aber der Niederschlag, den sie mit Kieselflussäure gab. Die Mutterlauge wurde mit Salzsäure deutlich sauer gemacht und nach dem Verschwinden des sehr zähen Schaumes mit so viel Platinchlorid versetzt, dass eine reichliche gelbe Fällung der Kalium- und Rubidiumsalze eintrat. Nach 12 Stunden wurde die Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag mit wenig Wasser gewaschen und dann wiederholt mit starker (6procentiger) Kieselflussäure gekocht, bis der Rückstand fast weiss geworden war. Der Rückstand wurde getrocknet, mit Schwefelsäure zersetzt und nach Ueberführung in Alaune daraus durch Krystallisation Kalium und Rubidium getrennt. Das durch Kieselfluorwasserstoffsäure ausgezogene Platinchlorid wurde zur Fällung einer neuen Portion Mutterlauge benutzt.

4. Um Glas und Porcellangefässe vor der Wirkung von Fluor und Kieselfluorverbindungen zu schützen, überzieht sie der Verf. mit einer dünnen Schicht von Paraffin. Das Gefäss wird getrocknet, Paraffin darin bis nahe zum Kochen erhitzt, umhergeschwenkt und der Ueberschuss ausgegossen.

5. Um das braune Filtrat, das man erhält, wenn Schwefelnickel, welches mit Schwefelammonium gefällt wurde, auf einem Filter gesammelt wird, nickelfrei zu machen, versetzt es der Verf. mit einigen Tropfen einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Das Schwefelquecksilber reisst das Schwefelnickel nieder, die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist nickelfrei. Durch Rösten ist das Quecksilber leicht zu entfernen.

6. Neue Darstellungsweise von schwefliger Säure. Wasserfreies Eisen- oder Kupfervitriol mit Schwefel erhitzt wird zersetzt nach der Gleichung $FeO.\,SO_3 + 2S = FeS + 2SO_2$. Man mischt 2,4 Thl. entwässerten Eisenvitriol mit 1 Thl. Schwefel und erhitzt das Gemenge in einer mit weitem Ableitungsrohr versehenen Retorte. Das entstehende Schwefeleisen kann man, wenn es in der Retorte vollständig erkaltet ist, zur Darstellung von Schwefelwasserstoff benutzen. (Journ. pr. Chem. 99, 45.)

Ueber Grönhartin, einen wahrscheinlich mit der Taigusäure identischen Farbstoff. Von W. Stein. — De Vry glaubte aus dem nach Holland von Surinam eingeführten Grönhart das in dem gleichbenannten englischen Greenheart enthaltene Beberin darstellen zu können, bekam aber statt dessen goldfarbige glänzende Krystalle, die der Verf. näher untersuchte. — Die aus Alkohol anschiessenden Krystalle sind electrisch, sie hängen fest an einander, in dem äusseren Ansehen gleichen sie dem Jodblei. Trocken erhitzt schmelzen sie und sublimiren theilweise. In kaltem Wasser kaum löslich, werden sie von kochendem Wasser reichlich aufgenommen. In Aether, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen

sie sich leicht mit brauner Farbe. Die weingeistige Lösung schmeckt bitter. Concentrirte Schwefelsäure wirkt lösend, nicht zersetzend. Auch Salpetersäure löst die Krystalle ohne Entwicklung von rothen Dämpfen. Wasser fällt aus der gekochten salpetersauren Lösung einen körnigen Niederschlag, der mit Chlorkalk Chlorpikrin giebt. Aetzende Alkalien, Ammoniak und Barytwasser färben die weingeistige Lösung und die Krystalle braunroth. Die Alkalien bilden dabei Verbindungen, die in langen Nadeln krystallisiren und in Alkohol und Aether löslich sind. Alkalische Kupferlösungen werden von dem Körper nicht reducirt. Eisenchlorid färbt ihn blutroth, essigsaure Thonerde purpurroth, beide erzeugen keinen Niederschlag. Essigsaures Blei und Kupfer färben auch purpurroth aber unter allmäliger Abscheidung eines Niederschlages. Unterchlorigsaure Salze entfärben die Lösungen sofort. Der Körper ist der Taigusäure Arnaudon's so ähnlich, dass der Verf. ihn mit dieser für identisch hält. Er fand dasselbe Verhältniss von Wasserstoff (1 : 4) wie Arnaudon, der Kohlenstoffgehalt aber war grösser, der Verf. glaubt daher, seine Substanz sei wasserärmer. (Gefunden wurden 74,641 Proc. C und 5,318 H) Um die Constitution des Körpers zu erkennen, liess der Verf. so lange gesättigtes Bromwasser auf die Krystalle wirken, bis dasselbe nicht mehr entfärbt wurde. Die bromirte Substanz ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol leicht. Die im Vacuum getrocknete Verbindung enthielt 37,460 Proc. Br, 42,607 C und 3,696 H. — Durch gesättigtes Barytwasser erreichte der Verf. keine vollständige Zersetzung der Krystalle. — Bei der Annahme, dass 2 At. Brom bei der obigen Bromirung eingetreten sind, kommt der bromfreien Substanz die Formel $C_{60}H_{26}O_{12}$ zu; die Bromverbindung ist $C_{60}H_{22}Br_4O_{12} + 6HO$.

Arnaudon's Taigusäure ($C_{60}H_{30}O_{15}$) ist vielleicht $C_{60}H_{29}O_{15} = C_{60}H_{26}O_{12} + 3HO$. (Journ. pr. Chem. 99, 1.)

Ueber Glutaminsäure. Von Ritthausen. — Der Verf. erhielt durch Kochen des Klebers mit Schwefelsäure neben Tyrosin und Leucin eine einbasische stickstoffhaltige Säure, die er Glutaminsäure nennt. Nach der Analyse der freien Säure, sowie des Kupfer- und Baryumsalzes ist ihre Formel $C_{10}H_9NO_8$. — Aus wässriger Lösung krystallisirt sie langsam in schönen glänzenden Krystallen, besser aus einer Lösung in 30procentigem Weingeist. Die Lösung schmeckt sauer, etwas adstringirend; der Geschmack erinnert an Fleischextract. Sie treibt Kohlensäure aus und bildet meist lösliche Salze, die aber schlecht krystallisiren.

Nach den Messungen von Werther krystallisirt die Säure in Rhombenoctaëdern mit gerader Endfläche. Das Axenverhältniss ist a : b : c = 0,8059 : 1 : 0,8521. Die beiden Octaëderflächen an der stumpfen Polkante bilden einen Winkel von 123° 46′, an der scharfen Polkante ist der Winkel 93° 20′ (berechn. 93° 18′). Octaëderfläche und Endfläche bilden den Winkel 123° 35′ (berechn. 123° 38′). (Journ. pr. Chem. 99, 6)

Ueber das Verhalten der flüssigen Kohlenwasserstoffe und Fette zum wasserfreien Sauerstoff, und den Antozongehalt verschiedener Harze. Von C. F. Schönbein. — Der Verf. hat beobachtet, dass nicht nur Terpentinöl, sondern alle Kohlenwasserstoffe und fette Oele mit Sauerstoff am Licht Verbindungen eingehen, in denen ein Theil des Sauerstoffs als Antozon enthalten ist. Gebundenes Antozon wirkt nicht bläuend auf Guajaklösung. Schüttelt man aber die antozonhaltige Substanz mit Guajaktinctur und einem Blutkörperchen enthaltenden Wasser, so wird Guajak gebläut. Einige Fette, wie Leberthran und Crotonöl veranlassen bei Anwesenheit von Wasser eine gleichzeitige Verbindung von Wasser und Antozon zu Wasserstoffhyperoxyd; das von der organischen Substanz aufgenommene Antozon lässt sich aber nicht auf Wasser übertragen. Auch Colophonium und Campher nehmen in weingeistiger Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt Antozon auf. Der Verf. ist der Ansicht, dass dieser Ab-

sorption von Antozon eine wirkliche Oxydation durch Ozon zur Seite geht. Die Harze sind nun Oxydationsproducte ätherischer Oele, bei ihrer Entstehung mussten sie Antozon aufnehmen und in der That konnte in fast fest gewordenen Terpentinöl, in Tannenharz, ja selbst in fossilen Harzen, wie Bernstein, Antozon nachgewiesen werden. — Auch den Antozongehalt des Wölsendorfer Flussspaths[1]) glaubt der Verf. auf diese Weise erklären zu können. (Journ. pr. Chem. 99, 11.)

Ueber die Früchte des Kreuzdorns (graines des Nerpruns tinctoriaux) in chemischer und industrieller Hinsicht. Von J. Lefort.[2]) — Das Rhamnegin verwandelt sich durch eine einfache moleculare Umlagerung in Rhamnin: 1. beim Kochen aller Rhamnuskörner mit gewöhnlichem Wasser, 2. bei der Einwirkung von Salpetersäure, Salzsäure oder sehr verdünnter Schwefelsäure auf das reine, krystallisirte oder auf das in den Rhamnuskörnern normal enthaltene Rhamnegin; 3. wenn man die Abkochung der Körner (graine de Perse ou graine d'Avignon) einige Zeit unter Luftabschluss stehen lässt. Es entstehen dann organische Säuren, welche die Umwandlung ebenso wie die anorganischen bewirken. — Da das Rhamnin sich nicht in Rhamnegin verwandelt, glaubt der Verf., dass während des Reifens der Körner immer das Rhamnegin der Bildung des Rhamnins voraufgeht. — Das Rhamnegin giebt mit den Alkalien, alkalischen Erden und andern Metalloxyden entweder lebhaft gelb gefärbte Lösungen oder Niederschläge. Alaun und kohlensaure Alkalien erhöhen den Farbenton. Beim Färben mit den Körnern (graine de Perse) schlägt sich das Rhamnegin und nicht das Rhamnin auf die Zeuge nieder. Das rohe, aus dem wässrig-alkoholischen Extract der Körner erhaltene Rhamnegin liefert eine in Wasser sehr leicht lösliche Substanz, welche den ganzen Farbstoff der Körner enthält. — Das Rhamnin kann benutzt werden, um ein helleres Gelb zu erzeugen. Man braucht es nur in ammoniakalischem Wasser zu lösen, in diesem Bade die Zeuge verweilen zu lassen und dann letztere in mit Salzsäure angesäuertes Wasser zu bringen, um das Rhamnin zu fällen und auf den Zeugen zu fixiren.

(Compt. rend. 63, 1081.)

Ueber das Vorkommen von Thorerde im Euxenit. Von J. J. Chydenius. — Nach des Verf.'s Analyse enthält der Euxenit von Arendal in Norwegen (spec. Gew. = 4,96):

Mineralsäuren (titans. Niobs)	54,28	Proc.
Gadoliniterden (Ytterorde, Erbin, Terbin)	34,58	"
Thorerde	6,28	"
Glühverlust	2,60	"
	97,74	Proc.

ausserdem kleine Mengen von Eisen- und Uranoxydul. Zur Abscheidung und Nachweisung der Thorerde wurde das gepulverte Mineral mit überschüssiger, heisser concentrirter Schwefelsäure behandelt. Die so erhaltene breiige Salzmasse löste sich fast vollständig in kaltem Wasser und die Lösung schied beim Kochen die Säuren der Titangruppe ab. Um die Fällung vollständig zu machen, ist mehrtägiges Sieden erforderlich. Nach dem Erkalten und Filtriren wurde mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag in Salzsäure wieder aufgelöst und zu dieser Lösung eine heisse Lösung von schwefelsaurem Kali gesetzt. Der entstandene Niederschlag enthielt die Thorerde, das Cer und eine gewisse Quantität von Titansäure und den andern Säuren, welche beim Kochen der schwefelsauren Lösung nicht gefällt waren. Er wurde mit Oxalsäure digerirt, worin sich die Säuren der Titangruppe lösten, während eine pulvrige Masse von oxalsaurer Thorerde zurückblieb, die aber möglicher Weise noch oxalsaures Cer enthalten konnte. Sie wurde geglüht,

1) Vergl. Wyrouboff, Flussspath, d. Zeitschr. N. F. 2, 448. H.

2) Fortsetzung der Abhandlung diese Zeitschr. N. F. 2, 752.

der Rückstand in heisser concentrirter Schwefelsäure gelöst und die mit vielem Wasser verdünnte Lösung durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde wieder in Salzsäure gelöst und die Lösung mit unterschwefligsaurem Natron behandelt, wodurch die Thorerde, aber nicht das Ceroxyd gefällt wird. Es entstand ein Niederschlag, dessen Identität mit der Thorerde durch das spec. Gewicht 9,17—9,22 und durch die Analyse des schwefelsauren Salzes nachgewiesen wurde. Die davon filtrirte Lösung enthielt kein anderes Oxyd mehr, ein Beweis, dass die Thorerde nicht mit Ceroxyd gemengt war. (Bull. soc. chim. 6, 433, Dec. 1866.)

Ueber die Natur des Gases, welches frisch geglühte Holzkohle beim Eintauchen in Wasser abgiebt. Von William Skey. — Wird ein Stück rothglühender Kohle in Quecksilber getaucht und nach dem Erkalten in Wasser emporgehoben, welches auf das Quecksilber gegossen ist, so entwickelt es eben so viel Gas, als wenn man es an der Luft erkalten lässt und dann in Wasser eintaucht. Dieser Umstand macht es sehr unwahrscheinlich, dass das Gas Sauerstoff enthalte und in der That verhielt sich das entwickelte Gas genau, wie reines Stickgas, nur das spec. Gewicht wurde etwas zu hoch (= 0,99) gefunden.[1] Die Kohle behält diese Eigenschaft, gleichgültig, wie oft sie geglüht und in Wasser eingetaucht ist und es ist nicht einmal völlige Glühhitze dazu erforderlich, denn Kohle, die 48 Stunden bis zum vollständigen Aufhören der Gasentwicklung unter Wasser gelegen hatte, gab nach dem Glühen bis gerade das Leuchten begann und nachherigem Erkalten in Quecksilber beim Eintauchen in Wasser ebenso viel Gas wie vorher ab. Weissglühhitze scheint der Kohle diese Eigenschaft in demselben Grade zu ertheilen wie Rothglühhitze. — Wird Kohle, die vorher in Berührung mit Wasser war, in Kochsalz geglüht, so entwickelt sich beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser keine Spur Gas. Die geglühte und unter Quecksilber erkaltete Kohle giebt in Kerosenöl, Terpentinöl, in concentrirter Schwefelsäure oder gesättigter Lösung von Kalihydrat und Chlorcalcium kein Gas ab, aber die Entwicklung findet bei nachherigem Behandeln mit Wasser sofort statt. In concentrirten Lösungen von Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak, Salpetersäure, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff entwickelt sich, wie es scheint, eben so viel Gas, wie in Wasser Es folgt aus diesen Versuchen, dass die Kohle die Fähigkeit besitzt eine bestimmte Menge Stickstoff sowohl in hoher, wie in niedriger Temperatur festzuhalten und der Verf. glaubt, dass dies nicht mechanisch geschehe, sondern dass sich eine chemische Verbindung des Stickstoffs mit der Kohle oder den in der unreinen Kohle noch vorhandenen Kohlenstoffverbindungen bilde und diese durch Wasser zersetzt werde. — Cokes von Lignit oder Braunkohle lieferte nach dem Rothglühen und Erkalten unter Quecksilber 1/4 mehr Stickgas, als dasselbe Volumen Holzkohle. Cokes von bituminösen Kohlen liefern erheblich weniger Gas, frisch geglühte Knochenkohle und Graphit noch weniger. (Chem. News. 1867, 15 u. 27).

Mittheilungen aus dem chem. Laborat. der polytechn. Schule in Dresden. Von H. Fleck. — 1. *Ueber gegossene schwefelsaure Thonerde.* Die grosse Verschiedenheit der in den Handel kommenden Sorten von schwefelsaurer Thonerde veranlasste den Verf. ein Verfahren zu suchen, nach dem man in grossem Maasstabe ein ganz gleichmässiges Product erhalten könnte. Er benutzte zu seinen Versuchen die gewöhnlich in den Fabriken angewandte Kryolith-Thonerde, die im Wesentlichen aus Thonerdehydrat ($Al_2O_3.3HO$) mit hygroscopischem Wasser (8—20 Proc.) und kohlensaurem Natron (circa 2 Proc.) besteht. In kupfernen Kesseln kochte er die Thonerde

---

1) Nach den Versuchen von Blumtritt und Reichardt (Zeitschr. f. deutsche Landwirthe 19, 169 u. 193) besteht das von der Kohle absorbirte Gas aus Stickstoff mit wechselnden Mengen von Kohlensäure. F.

mit Pfannensäure (60° B.), indem er dafür sorgte, dass ein geringer Ueberschuss von Thonerde vorhanden war. Während des Erhitzens scheidet sich dieser Ueberschuss in Form eines schlammigen Bodensatzes ab. Die Flüssigkeit wird nun so weit eingedampft, bis die gleichmässig geflossene Masse am Rührscheit schnell zu Fäden erstarrt. Ist dieser Punct, die Tafelconsistenz, erreicht, so lässt man die Masse in Formen laufen. Nach dem Erkalten erscheint das so gewonnene Sulfat als eine feste alabasterartige strahlig krystallinische Masse, die in allen Theilen ganz gleichmässig zusammengesetzt ist. Abgesehen von einer etwa 1—5 Proc. betragenden Verunreinigung durch schwefelsaures Natron und freie Schwefelsäure, entspricht das Thonerdesulfat der Formel $Al_2O_3.3SO_3 + 17—19HO$. Erhitzt man die Masse über die Tafelconsistenz hinaus, so wird sie teigig und zerfällt beim Erkalten in eine untere wasserärmere und eine obere wasserreichere Schicht.

2. *Darstellung von reinem Quecksilbersublimat.* Beim Eindampfen einer Lösung von Quecksilber in Schwefelsäure bildet sich immer mehr oder weniger Oxydulsalz und beim Sublimiren mit Kochsalz enthält dann das Quecksilberchlorid immer etwas Calomel. Dieser Uebelstand lässt sich dadurch beseitigen, dass man die Sublimation in einem Strome von Salzsäuregas vornimmt ($Hg_2Cl + HCl = 2HgCl + H$). Der Verf. wendet zu diesem Zwecke einen geringen Ueberschuss von Schwefelsäure beim Auflösen des Quecksilbers an. 10 Pfd. Quecksilber werden mit 12,5 Pfd. Schwefelsäure (66° B.) erhitzt bis ein weissgrauer Salzrückstand erhalten ist. Diesen mischt er mit 9 Pfd. Kochsalz und sublimirt. Das Quecksilberchlorid lagert sich so dicht an, dass es von adhärirender Salzsäure ganz frei ist.

3. *Ueber Zinnoberbildung auf nassem Wege.* Erwärmt man eine Lösung eines Quecksilberdoppelsalzes (z. B. Kalium-Quecksilberrhodanür oder Natrium-Quecksilberchlorid) mit einer solchen von unterschwefligsaurem Natron, so wird die Flüssigkeit allmälig sauer unter gleichzeitigem Absetzen von schwarzem Schwefelquecksilber ($HgCl + NaO.S_2O_2 = HgS + NaCl + SO_3$). Wendet man aber einen Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron an und erwärmt nicht über 60°, so bleibt die Lösung lange neutral und während der Zeit scheidet sich Zinnober ab, sobald aber die Flüssigkeit sauer reagirt, fällt schwarzes Schwefelquecksilber nieder. Offenbar bildet sich hier zuerst trithionsaures Salz ($HgCl + 2NaO.S_2O_2 = HgS + NaCl + NaO.S_3O_5$) und erst allmälig geht $NaO.S_3O_5$ in $NaO.S_2O_2 + SO_3$ über. Baryum- und Zinksalze befördern die Bildung von Zinnober, Calcium, Strontium und Magnesiumverbindungen begünstigen die Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber. Am besten gelingt die Darstellung von Zinnober auf diesem Wege, wenn man die Auflösung von 1 At. Quecksilberchlorid in die von 4 At. unterschwefligsauren Natron tropfen lässt, nachdem man letztere mit 4 At. Zinkvitriol versetzt hat und das Ganze 60 Stunden lang auf 45—55° erwärmt. Die Lösungen enthalten am besten $^1/_{10}$ At. im Litre. — Bei dem gewöhnlichen Verfahren der Zinnoberdarstellung, wo man Quecksilbermohr mit Schwefelalkalien schüttelt, die durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Pottasche dargestellt sind, ist das unterschwefligsaure Salz ohne Wirkung; denn Quecksilber mit Schwefel gut verrieben bleibt bei langer Digestion mit unterschwefligsaurem Natron schwarz, während ein Auflösung von Schwefelnatrium, wie man sie durch Wirkung von Schwefelwasserstoff auf Natronlauge erhält, die Zinnoberbildung sofort einleitet.

(J. pr. Chem. 99, 245.)

Beitrag zur spectralanalytischen Nachweisung der Alkalien. Von Ant. Belohoubek. — Der Verf. fällt eine salzsaure Lösung der zu untersuchenden Substanz mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Weingeist und prüft diesen Niederschlag vor dem Spectroscop. Ist der Niederschlag sehr gering, so bringt er etwas Baryumsalz in die salzsaure Lösung; das dann mit gefällte Kieselfluorbaryum hindert die Reactionen der Alkalimetalle nicht.

(J. pr. Chem. 99, 235.)

Ueber die Condensationsproducte des Acetons.

Von Adolf Baeyer.

(Ann. Ch. Pharm. 140, 297.)

Wird Aceton, mit Salzsäuregas gesättigt, 8—14 Tage sich selbst überlassen, so scheidet Zusatz von Wasser ein schweres bräunliches Oel ab. Wird letzteres unter sorgfältiger Vermeidung von Erwärmung durch nicht überschüssige alkoholische Kalilauge zersetzt, so scheidet Wasser ein leichtes Oel von bräunlicher Farbe aus, welches nochmals vorsichtig mit Kalilauge behandelt wird, wenn es noch chlorhaltig sein sollte. — Das so erhaltene rohe Oel liefert bei der Destillation viel Mesityloxyd und Phoron, welche bei 130—196° übergehen, ausserdem noch höher siedende, nicht weiter untersuchte Producte.

Mesityloxyd. Die bis 140° übergehende Portion, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet (bei zu langem Stehen verbindet der Körper sich mit Chlorcalcium), erwies sich als Mesityloxyd vom Siedepunct 130°. Wird dasselbe zu fünffach Chlorphosphor gebracht, bis derselbe aufgelöst ist, dann ein wenig erwärmt und die Flüssigkeit in viel kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich ein nicht unzersetzt flüchtiges, an der Luft verharzendes, nach Terpentinöl riechendes Chlorür von der Zusammensetzung $C_6H_{10}Cl_2$ [1]) aus. Ueber Kali, Kalk oder Baryt destillirt liefert dasselbe das Chlorür C_6H_9Cl, in leichtflüssiges, bei 130° siedendes Oel von terpentinartigem Geruche. Beim Ueberleiten der Dämpfe dieses Chlorürs über Kalk entstand eine sehr bewegliche, nach Kohlenwasserstoffen riechende Flüssigkeit, von welcher zwei, bei 70° und 82° aufgefangene Proben nahezu die Zusammensetzung des Mesityloxyds zeigten, welches Verf. indessen nicht für eine reine Substanz hält. — Salpetersäure wirkt heftig auf Mesityloxyd ein und bildet ein gelbes Nitroharz und ein nach Salpetrigsäureäther riechendes Oel.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht aus Mesityloxyd ein farbloses dickes Oel, das nicht mehr nach Pfeffermünze, aber stark nach Campher riecht. Es wurde nicht analysirt. Bei der Destillation wird es zersetzt; es entweicht Wasser, und eine farblose Flüssigkeit destillirt über, während das Thermometer fortwährend steigt; bei 206° blieb die Temperatur am längsten constant. Die Zusammensetzung der dann übergehenden farblosen, nach Campher riechenden Flüssigkeit entspricht der Formel $C_{12}H_{22}O$. Verf. hält sie für ein Zersetzungsproduct, für den Aether der ursprünglich entstandenen Verbindung. ($C_6H_{10}O + H_2 = C_6H_{12}O$ und $2C_6H_{12}O - C_{12}H_{22}O + H_2O$). Die Verbindung zersetzt sich theilweise bei der Destillation, besonders in Berührung mit Kalk. Durch Chlorzink entstehen aus derselben nicht näher untersuchte Kohlenwasserstoffe.

Phoron. Das oben erwähnte Oel, dessen bis 140° siedender Antheil wesentlich aus Mesityloxyd besteht, liefert zwischen 140° und

1) C = 12; O = 16.

160° ein schwer zu trennendes Gemisch von Mesityloxyd und Phoron, der zwischen 180° und 205° übergehende Theil ist wesentlich Phoron. Er erstarrt in einer Kältemischung zu einem gelben Krystallbrei; das flüssig gebliebene wurde abgegossen, die Krystalle nochmals destillirt und das bei 196° übergehende als reines Phoron aufgefangen. Die Zusammensetzung $C_9H_{14}O$ ist durch die Analyse nachgewiesen. Das Phoron krystallisirt in oft mehrere Zoll langen, gelblich-grünen spröden, luftbeständigen Prismen, welche bei 28° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Der Geruch erinnert an Geranium, ist aber unangenehm. Chlor und Brom bildet Substitutionsproducte, Phosphorsuperchlorid eine flüssige Masse, aus welcher mit Wasserdämpfen ein Oel von den Eigenschaften des Chlorphoryls abdestillirt; eine Chlorbestimmung gab 4 Proc. Chlor zu wenig, was Verf. durch eine Beimengung von unzersetztem Phoron erklärlich findet. Das Chlorphoryl giebt mit alkoholischer Kalilauge wieder Phoron, wurde nicht weiter untersucht. — Salpetersäure verwandelt das Phoron in ein gelbes Nitroharz. — Durch Einwirkung von Chlorzink und wasserfreier Phosphorsäure konnte Verf. aus Phoron kein Cumol erhalten, das Phoron wurde vollständig zerstört. — Zinkäthyl entzieht dem Mesityloxyd und Phoron Wasser und bildet dem Xylitöl ähnliche Producte.

Synthese des Neurins.

Von Adolf Baeyer.

(Ann. Ch. Pharm. 140, 306.)

Liebreich hat die chemische Untersuchung des von ihm entdeckten Protagons, sowie des daraus entstehenden Neurins (diese Zeitschrift N. F. 1, 538) dem Verf. überlassen. Das Neurin wurde gewonnen durch Kochen des alkoholischen Gehirnextracts mit Barytwasser; zur Reinigung wurde die rohe Base aus salzsaurer Lösung, durch Phosphorwolframsäure fractionirt gefällt, die erste Fällung, welche die meisten Verunreinigungen enthält, entfernt, die letzte mit Barytwasser zersetzt, aus dem salzsauren Salze durch Platinchlorid und Alkohol das Platindoppelsalz gefällt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat von Schwefelplatin liefert beim Eindampfen salzsaures Neurin. Aus einer concentrirten wässrigen Lösung dieses Salzes wird durch Platinchlorid nichts gefällt, beim Verdunsten im Vacuum krystallisirt das Platinsalz in grossen gelben prismatischen Krystallen. Alkohol fällt das Platinsalz aus wässriger Lösung in gelben körnigen Krystallen, die Mutterlauge scheidet bei längerem Stehen weitere Quantitäten ab. Die nach diesen drei Methoden erhaltenen Platinsalze zeigten bei der Analyse keine übereinstimmende Zusammensetzung, die Werthe entsprechen am nächsten den Formeln:

$2(NC_5H_{14}OCl)PtCl_4$ [1])
$2(NC_5H_{12}Cl)PtCl_4$
$2(NC_5H_{14}Cl)PtCl_4$

Die letzte Formel ist die Liebreich's. Es ist wahrscheinlich, dass die Salze einem Gemenge verschiedener Basen angehören.

Erhitzt man eine möglichst concentrirte Lösung von salzsaurem Neurin mit dem mehrfachen Volum concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor einige Stunden auf 120—150°, so entsteht eine Verbindung $NC_5H_{13}J_2$; schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliche farblose prismatische Krystalle, die durch Kali aus ihrer wässrigen Lösung in krystallinisch werdenden Flocken gefällt werden. Salpetersaures Silber fällt aus der Verbindung in der Kälte nur die Hälfte des Jods, die ganze Menge nur bei längerem Erhitzen. Beim Digeriren mit frisch gefälltem Chlorsilber wird ebenfalls nur die Hälfte des Jods eliminirt, das Filtrat giebt mit Platinchlorid octaedrische Krystalle von der Zusammensetzung $2(NC_5H_{13}JCl),PtCl_4$. — Mit frisch gefälltem Silberoxyd in der Wärme digerirt, verliert die Jodverbindung beide Jodatome und liefert eine Base, die sich in allen Stücken wie Neurin verhält, namentlich ein leicht lösliches Platinsalz bildet. Die Analyse dieses Salzes lieferte constante Zahlen, die der Formel $N_2C_{10}H_{26}OCl_2,PtCl_4$ entsprachen.

Die Verbindung $NC_5H_{13}J_2$ entspricht in ihrem ganzen Verhalten einer von A. W. Hofmann aus Trimethylamin und Aethylenbromür erhaltenen Bromverbindung $NC_5H_{13}Br_2$. (Jahresbericht 1858, 338). Verf. hat diese Bromverbindung dargestellt und beim Erhitzen derselben mit Silberoxyd und überschüssiger Jodwasserstoffsäure eine Jodverbindung $NC_5H_{13}J_2$ erhalten, die mit der aus Neurin dargestellten vollständig identisch ist. — Durch frisch gefälltes Silberoxyd wird der Bromverbindung ebenfalls alles Brom entzogen und eine stark alkalische Flüssigkeit gebildet, welche die Eigenschaften des Neurins besitzt. — Löst man die Bromverbindung in heisser Jodwasserstoffsäure auf, so scheidet sich beim Erkalten eine neue Verbindung $NC_5H_{13}BrJ$ in grossen Krystallen aus. In letzterer wird durch Behandlung mit Chlorsilber das Jod durch Chlor ersetzt und dann durch Platinchlorid Hofmann's Platinsalz $2(NC_5H_{13}BrCl)PtCl_4$ gefällt. — Nach diesen Versuchen ist das Neurin entweder $N(CH_3)_3(C_2H_3)HO$ Trimethyl-Vinyl-Ammoniumoxydhydrat oder $N(CH_3)_3(C_2H_4[OH])OH$ Trimethyl-Oxyäthyl-Ammoniumoxydhydrat. Verf. vermuthet, es sei ein Gemisch der beiden Basen.

Das freie Neurin zersetzt sich in wässriger Lösung sehr leicht unter Bildung von Trimethylamin. Verf. vermuthet die Identität des Neurins mit dem Cholin aus der Galle und dem Sinkalin aus dem weissen Senf.

---

1) C = 12; O = 16; Pt = 197.

Versuche zur Darstellung der mit der Aethylschwefelsäure isomeren äthylschwefligen Säure.

Von H. Endemann.

(Ann. Ch. Pharm. 140, 333.)

Die bei der Oxydation des Mercaptans mit Salpetersäure entstehende Säure $C_2H_6SO_3$ wird gewöhnlich als äthylschweflige Säure betrachtet. Kolbe hält sie für Aethylschwefelsäure, nach seiner Betrachtungsweise eine Schwefelsäure, in welcher ein extraradicales Sauerstoffatom durch Aethyl vertreten ist. Zur Stütze dieser Ansicht versuchte Verf. die Darstellung einer äthylschwefligen Säure.

Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Natriumalkoholat konnten nie kohlenstoffhaltige Salze erhalten werden, auch nicht bei Anwendung von vollständig entwässertem Material. Bei nicht überschüssiger schwefliger Säure entsteht neutrales schwefligsaures Natron. Lässt man überschüssige schweflige Säure auf verdünnte Lösungen von Natriumalkoholat unter Vermeidung von Erwärmung einwirken, so entsteht ein dem sauern schwefelsauern Kali von Jacquelain (K_2SO_4,SO_3) entsprechend zusammengesetztes saures schwefligsaures Natron Na_2SO_3, SO_2. Dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ziemlich beständig, nach zweijährigem Aufbewahren hatte sich indessen ein Theil in schwefelsaures Salz verwandelt. Wird es längere Zeit auf 80° erhitzt, so entweicht ein Molecül schweflige Säure, und es bleibt, indem der Rückstand sich theilweise oxydirt, ein Gemenge von neutralem schwefelsaurem und neutralem schwefligsaurem Natron. Zerlegung in neutrales schwefligsaures Natron und schweflige Säure findet auch bei Destillation des Salzes mit absolutem Alkohol statt. Rasch erhitzt zerfällt das Salz in neutrales schwefelsaures Natron, Schwefel und schweflige Säure[1]): $2Na_2S_2O_5 = 2Na_2SO_4 + SO_2 + S$. Beim Erhitzen von absolutem Alkohol und schwefliger Säure im zugeschmolzenen Rohre entsteht Mercaptan und Aetherschwefelsäure: $4SO_2 + 4C_2H_6O = C_2H_6S + 3C_2H_5,H,SO_4$.

Bringt man zu 2 Molecülen Natriumäthylat etwas mehr als ein Molecül schweflige Säure, und destillirt dann, so ist weder im Alkoholdampf, noch im frischen Destillat schweflige Säure zu entdecken. Steht das Destillat einige Zeit an feuchter Luft, so tritt ein starker Geruch nach schwefliger Säure auf, während gleichzeitig geringe Mengen von Mercaptan und Schwefelsäure nachweisbar sind.

Durch Einwirkung von Kalihydrat auf schwefligsauren Aethyläther erhielt Verf., wie bereits vor ihm Carius (Ann. Ch. Pharm. 110, 221), die nämliche Säure, die durch Oxydation des Mercaptans

---

1) Ein entsprechend zusammengesetztes, beim Erhitzen in gleicher Weise zerfallendes Kalisalz ist schon länger bekannt. Vergl. Gmelin's Handbuch 2, 36. L.

entsteht. Die nach beiden Methoden bereiteten Salze zeigen bald nach ihrer Darstellung den intensiven Geruch nach Schwefeläthyl, während gleichzeitig Schwefelsäure gebildet wird. — Bei der Darstellung von schwefligsaurem Aethyläther aus Chlorschwefel und absolutem Alkohol fand Verf. es vortheilhaft, einen Chlorschwefel anzuwenden, der mehr Chlor enthält als der Halbchlorschwefel.

Ueber die Verbindungen des Selens mit dem Jod.

Von R. Schneider.

(Pogg. Ann. 129, 627.)

Selenjodür. Selenbromür und Jodäthyl lassen sich mit einander mischen ohne scheinbare sofortige Wirkung. Wendet man gleiche Molecüle von beiden Substanzen an, so scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur in 12—24 Stunden, wird aber das Gemisch in Röhren eingeschlossen auf 100° erhitzt, schneller und leichter eine graue krystallinische Masse ab, über der eine braune, leicht bewegliche Flüssigkeit steht. Unterwirft man den Inhalt des Rohrs der Destillation, so geht bei etwa 41° Bromäthyl über, der Rückstand aber schmilzt bei 68—70° zu einer braunen, in dünner Schicht durchscheinenden Masse, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Diese zeigt die Zusammensetzung des Selenjodürs: SeJ (berechnet 38,5 Procent Se und 61,5 J, gefunden 38,69—39,50 Se und 61,41—60,08 J). — Reibt man Selen und Jod in dem Verhältniss, in dem sie im Selenjodür enthalten sind, zusammen, so wird das Gemisch vorübergehend weich, erstarrt aber bald zu einer grauen Krystallmasse, welche dieselben Eigenschaften besitzt wie das oben beschriebene Selenjodür. — Jod und Selen sind hier sehr lose mit einander verbunden. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch mehr beim Erwärmen, giebt die Verbindung Jod ab, ja die gewöhnlichen Lösungsmittel des Jods, wie Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Weingeist, Jodwasserstoffsäure, Jodäthyl, Bromäthyl, entziehen der Verbindung Jod. Das erklärt die braune Farbe der über dem Selenjodür bei seiner Entstehung befindlichen Flüssigkeit. Dass man es hier aber nicht mit einem blossen Gemische der beiden Elemente zu thun hat, glaubt der Verf. daraus folgern zu können, dass das Selenjodür durch Wasser zersetzt wird im Sinne der Gleichung: $4SeJ + 2H_2O = 4HJ + SeO_2 + 3Se$, er hat wenigstens Jodwasserstoffsäure und selenige Säure in diesen Zersetzungsproducten nachgewiesen, beide können nur in geringer Menge neben einander bestehen.

Selenjodid. Dieselben Wege wie bei der Darstellung des Selenjodürs kann man einschlagen zur Bildung des Selenjodids. 1 Mol. Selenbromid mit 4 Mol. Jodäthyl gemischt, reagiren schon bei gewöhn-

licher Temperatur heftig auf einander unter Bildung von Bromäthyl und Selenjodid. Auch beim Zusammenreiben von Selen und Jod in dem entsprechenden Verhältnisse bekommt man die Verbindung. Am leichtesten gelingt aber die Darstellung dieser Combination durch Wirkung von Jodwassertoffsäure auf selenige Säure. Setzt man zu einer concentrirten wässrigen Lösung von seleniger Säure eine concentrirte Jodwasserstoffsäure, so scheidet sich sofort ein dunkelbrauner Niederschlag ab, der sich beim Schütteln in der Flüssigkeit zusammenballt. Die Jodwasserstoffsäure muss allmälig zugesetzt und ein Ueberschuss derselben möglichst vermieden werden, da ein solcher gleich wieder zersetzend wirken würde. Der Niederschlag wird mit wenig Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Das Selenjodid ist dem Selenjodür sehr ähnlich, unterscheidet sich von demselben nur durch eine etwas dunklere blaugraue Farbe und einen höheren Schmelzpunct (75 – 80°). Seine Zusammensetzung ist SeJ_4 (ber. 13,53 Se und 86,47 J, gefunden 13,80—14,11 Se und 86,20—85,42 J). Von Wasser wird diese Verbindung sehr langsam zersetzt.

Vorläufige Mittheilungen.

Von Rudolph Fittig.

I. *Ueber einige neue Derivate des Mesitylens.* Bei der Fortsetzung meiner Untersuchung über diesen interessanten Kohlenwasserstoff (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 241, 545 und 2, 518) habe ich gemeinschaftlich mit Herrn John Storer aus Glasgow die folgenden Verbindungen erhalten.

Monobrommesitylen $C_9H_{11}Br$. Das Mesitylen absorbirt Brom mit der grössten Begierde. Lässt man 1 Mol. Brom langsam in den stark abgekühlten Kohlenwasserstoff eintreten, so bleibt der letztere bis zuletzt farblos. Das Product enthält hauptsächlich Monobrommesitylen, daneben etwas unverändertes Mesitylen und etwas Dibrommesitylen. Die durch fractionirte Destillation gereinigte Monobromverbindung ist ein farbloses Liquidum, welches ohne Zersetzung bei 225° siedet und bei 10° das spec. Gewicht 1,3191 hat. Von verdünnter Salpetersäure wird es leicht zu einer *Brommesitylensäure* $C_9H_9BrO_2$ oxydirt, welche in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich ist und daraus in sehr schön ausgebildeten, völlig farblosen und durchsichtigen, monoklinen Prismen krystallisirt, die das Licht sehr stark brechen. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht dieselbe Säure, aber in verhältnissmässig geringerer Quantität, da ein Theil derselben unter Bildung von Essigsäure weiter oxydirt wird.

Dinitrobrommesitylen $C_9H_9(NO_2)_2Br$. Sehr concentrirte rauchende

Salpetersäure verwandelt das Brommesitylen schon in der Kälte nach kurzer Zeit in diese Verbindung. Ist die Salpetersäure weniger concentrirt, so entsteht gleichzeitig Mononitrobrommesitylen. Das Dinitrobrommesitylen ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, in heissem leichter löslich. Es krystallisirt in farblosen feinen Prismen, die bei 189°—190° schmelzen.

Dibrommesitylen $C_9H_{10}Br_2$ lässt sich leicht in reinem Zustande, sowohl aus der Monobromverbindung, wie aus dem Kohlenwasserstoffe erhalten und kann von etwas gleichzeitig gebildeter Tribromverbindung leicht durch Alkohol getrennt werden. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in zolllangen feinen, völlig farblosen Nadeln, die in kaltem Alkohol wenig, in heissem ziemlich leicht löslich sind, bei 60° schmelzen und bei 285° ohne Zersetzung destilliren.

Tribrommesitylen $C_9H_9Br_3$ ist bereits von Hofmann dargestellt. Es ist in Alkohol, selbst in siedendem, ausserordentlich schwer löslich und scheidet sich daraus in kleinen Nadeln ab. Grössere aber ebenfalls nadelförmige Krystalle erhält man aus heissem Benzol, worin die Verbindung viel leichter, als in Alkohol löslich ist. Es schmilzt bei 224°.

Nitromesitylen $C_9H_{11}NO_2$ bildet sich, wenn man Mesitylen mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure von ungefähr 1,38 spec. Gewicht unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis Reaction eintritt, dann die Masse in Wasser giesst und das zu Boden sinkende Oel mit den Wasserdämpfen abdestillirt. Wird das Oel darauf in Alkohol gelöst, so scheidet sich an einem kalten Orte in der Regel reines Nitromesitylen in Krystallen ab, wenn aber noch viel unzersetztes Mesitylen vorhanden ist, erhält man nur ein Oel, welches dann für sich destillirt werden muss. Das zwischen 220 und 250° aufgefangene Destillat erstarrt in der Kälte fast vollständig und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Verbindung dann rein. Dieselbe Verbindung erhält man in ziemlicher Menge als Nebenproduct bei der Darstellung der Mesitylensäure. Die beim Abdestilliren dieser Säure anfänglich übergehende Flüssigkeit hinterlässt beim Neutralisiren mit Soda ein Oel, welches eine Auflösung von Nitromesitylen in Mesitylen ist. — Cahours beschreibt das Nitromesitylen als ein Oel, welches sich mit alkoholischem Kali unter Erhitzung zersetzt und einen aus Alkohol in schönen Tafeln krystallisirenden Körper von derselben Zusammensetzung, wie die des Nitromesitylens liefert. Es ist möglich, dass dieser letztere Körper das eigentliche Nitromesitylen war und durch das alkoholische Kali nur fremde Producte zerstört wurden. Das reine Nitromesitylen krystallisirt freilich in der Regel in zolllangen Prismen, aber einmal, als nur wenig der alkoholischen Lösung vorhanden war, erhielten wir es auch in flachen glänzenden, sehr regelmässig ausgebildeten Krystallen, die über einen Zoll lang und etwa einen halben Zoll breit waren. Die reine Verbindung ist fast farblos, schmilzt bei 41°, siedet bei 235—240° und lässt sich vollständig unzersetzt destilliren. In heissem Alkohol ist

sie sehr leicht, in kaltem weniger, aber doch noch ziemlich leicht löslich.

Amidomesitylen, (Mesidin) C_9H_{11},NH_2. Zinn und Salzsäure reduciren das Nitromesitylen nur langsam und erst bei längerem Kochen vollständig. Beim Erkalten scheidet sich ein Doppelsalz der salzsauren Base mit Chlorzinn in farblosen Nadeln ab. Die vom Zinn befreite Lösung liefert beim Verdunsten *salzsaures Amidomesitylen* C_9H_{11},NH_2, HCl, welches in strahlig vereinigten, langen, sehr feinen Nadeln krystallisirt, die völlig farblos und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Auf Zusatz von Ammoniak zu der wässrigen Lösung dieses Salzes scheidet sich die freie Base als ein weisser krystallinischer Niederschlag ab. Sie ist in Wasser, selbst in siedendem, sehr wenig löslich und schmilzt in heissem Wasser zu farblosen Oeltropfen.

II. *Ueber die Zersetzung des Camphers durch schmelzendes Chlorzink.* Nach Gerhardt liefert der Campher bei der Destillation über Chlorzink einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Cymols. Danach sollte man vermuthen, dass die Reaction glatt nach der Gleichung

$$C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{14} + H_2O$$

verlaufe. Nach Versuchen, welche ich gemeinschaftlich mit den Herren A. Köbrich und T. Jilke anstellte, ist dieses indess nicht der Fall. Man mag viel oder wenig Chlorzink anwenden, einmal oder mehrmals darüber destilliren, bei verhältnissmässig niederer oder hoher Temperatur arbeiten, immer erhält man ein Product, welches schon unter 100° zu sieden beginnt, dessen Siedepunct allmälig bis über 200° steigt und von dem etwa die Hälfte unter 150° übergeht. In der Meinung, dass diese sehr complicirte Zersetzung möglicherweise an unserem Arbeiten liege, haben wir darauf aus zwei der renommirtesten chemischen Fabriken das sogenannte Cymol e camph. parat. bezogen. Wir erhielten aber ein Product, welches sich von dem von uns dargestellten in keiner Weise unterschied. Bei unseren Versuchen wurde in einer tubulirten Retorte wasserfreies Chlorzink bis zum Teigigwerden erhitzt und dann sehr langsam Campher in kleinen Stücken eingetragen. Das erhaltene Destillat wurde, weil es noch viel unzersetzten Campher enthielt, noch zweimal in derselben Weise mit Chlorzink behandelt, darauf zunächst der unter 150° siedende Theil abdestillirt und dieser fractionirt. Er liess sich leicht in 3 verschiedene Theile zerlegen, von denen der eine unter 100°, der andere zwischen 108 und 112° und der dritte bei 138—143° überging.

Ueber die Zusammensetzung des unter 100° erhaltenen Productes konnten wir keinen sicheren Aufschluss erhalten, weil die Menge desselben zu gering war. Es begann schon bei etwa 50° zu sieden. Wir haben das bei 80—85° Uebergehende besonders aufgefangen und auf Benzol untersucht, aber kein entscheidendes Resultat erhalten. Mit Salpetersäure lieferte es eine kleine Menge eines gelben, nach Nitro-

benzol riechenden Oeles, aber wir konnten das Destillat bei — 18° nicht zum Erstarren bringen. — Das zweite bei 108—112° erhaltene Product erwies sich nach abermaliger Rectification über Natrium als reines Toluol. Es besass die Zusammensetzung und den constanten Siedepunct desselben und lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure Benzoësäure. — Die dritte Portion war Xylol. Wir haben dasselbe nach erneuerter Destillation über Natrium analysirt, ferner daraus mit Salpeter-Schwefelsäure das bei 177° schmelzende Trinitroxylol und mit Chromsäure Terephtalsäure dargestellt. — Dieses sind die Haupt- und wie es scheint auch die einzigen Bestandtheile des unter 150° siedenden Theiles, denn bei lange fortgesetzter fractionirter Destillation waren die zwischen diesen Producten aufgefangenen Fractionen so gering geworden, dass eine weitere Destillation unmöglich wurde.

Der zwischen 150 und 200° übergehende Theil des Rohproductes enthält auser Campher, der durch Destillation über Natrium leicht zu entfernen ist, im Wesentlichen drei Kohlenwasserstoffe, deren Siedepuncte aber so nahe liegen, dass ihre vollständige Trennung von einander unmöglich ist. Zwischen 150 und 160° geht nur äussert wenig über. Das von 160—190° siedende Destillat haben wir in Fractionen von 3 zu 3 Graden aufgefangen und diese mehrere Wochen lang immer von Neuem destillirt. Dadurch wurden grössere Mengen von Flüssigkeit zwischen 164 und 167°, zwischen 173 und 176° und zwischen 185 und 188° erhalten, aber die übrigen dazwischen liegenden Destillate blieben an Quantität beträchtlich. Da die vollständige Trennung dieser Kohlenwasserstoffe unmöglich war, mussten wir, um Aufschluss über dieselben zu erhalten, den ausserordentlich mühsamen und schwierigen Weg einschlagen, aus den Gemischen Derivate darzustellen und diese durch fractionirte Krystallisation u. s. w. von einander zu trennen. Wir fanden auf diese Weise, dass der bei 164—167° aufgefangene Theil im Wesentlichen aus Cumol besteht, welches identisch mit dem im Steinkohlentheeröl ist. Freilich gelang es uns nicht, daraus das krystallisirte Monobromcumol zu erhalten, denn wenig Brom lieferte nur flüssige Verbindungen. Als wir aber Brom im Ueberschuss in der Kälte einwirken liessen, erstarrte fast die ganze Masse und durch Abgiessen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir eine sehr schöne farblose, in zolllangen, äusserst feinen Nadeln krystallisirte Verbindung von der Zusammensetzung $Ɵ_9H_9Br_3$, die bei 225° schmilzt und in siedendem Alkohol ausserordentlich schwer löslich ist. Dieselbe Verbindung erhielten wir sowohl aus dem bei 165—166° siedenden Theile des Steinkohlentheeröls, wie auch aus dem chemisch reinen krystallisirten Monobromcumol bei der Behandlung mit überschüssigem Brom in der Kälte, wodurch die Identität unseres Kohlenwasserstoffs mit dem Cumol des Steinkohlentheers ausser Zweifel gestellt ist. Diese Bromverbindung haben, wie es scheint schon Riche und Bérard (Ann. Ch. Pharm. 133, 53) erhalten, aber nicht näher beschrieben. — Mit einem Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure liefert dieses Destillat als Hauptproduct eine in Alkohol sehr

schwer lösliche, bei 229—230° schmelzende Trinitroverbindung, $C_9H_9(NO_2)_3$, welche Trinitrocumol ist. Wir haben die letztere Verbindung, des Vergleiches wegen, aus dem Cumol des Steinkohlentheers dargestellt und sie in allen Eigenschaften identisch mit der aus Campher erhaltenen gefunden. Sie krystallisirt in sehr feinen farblosen Nadeln.[1])

Das Destillat zwischen 173 und 176° besteht hauptsächlich aus einem Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$, welcher wahrscheinlich identisch mit dem Cymol im Römisch-Kümmelöl ist.[2]) Mit überschüssigem Brom liefert es eine sehr geringe Menge Tribromcumol, identisch mit der oben beschriebenen Verbindung und daneben sehr viel einer schweren, dickflüssigen Bromverbindung. Mit Schwefelsäure und Salpetersäure entstehen zwei feste Nitroverbidungen, von denen die eine bei 68—69°, die andere bei 118° schmilzt. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert der Kolenwasserstoff Terephtalsäure und Essigsäure, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bildet sich eine in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Säure, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Das dritte zwischen 185 und 188° aufgefangene Destillat enthält einen neuen mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoff, der nach wiederholter Destillation constant bei 186—187° siedet und dessen spec. Gewicht bei 10° = 0,887 ist. Die Analyse desselben stimmt am besten mit der Formel $C_{11}H_{16}$ überein. Mit überschüssigem Brom zusammengebracht, erstarrt der Kohlenwasserstoff vollständig und liefert eine aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung, wahrscheinlich $C_{11}H_{15}Br_3$, die schon bei etwas über 100° schmilzt. Ebenso wird der Kohlenwasserstoff durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure leicht und vollständig in eine krystallinische Trinitroverbindung verwandelt, die bei 84° schmilzt, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich ist, aber sich daraus, selbst beim langsamen Verdunsten nur in kleinen undeutlichen, schuppigen Krystallen ausscheidet. Verdünnte Salpetersäure oxydirt den Kohlenwasserstoff leicht zu einer mit den Wasserdämpfen flüchtigen Säure, deren leicht lös-

---

1) Es ist sehr auffallend, dass die Tribrom- und die Trinitroverbindung des Cumols den entsprechenden Derivaten des isomeren Mesitylens so ausserordentlich ähnlich sind, dass man sie für identisch damit halten möchte. Auch die Schmelzpuncte sind genau dieselben, aber die Monobrom- und Mononitroverbindungen beider Kohlenwasserstoffe sind ganz entschieden nicht identisch.

2) Im Laufe dieser Untersuchung hat sich herausgestellt, dass die Versuche von Ferber, über welche ich eine vorläufige Mittheilung (diese Zeitschr. N. F. 1, 289) machte, theilweise unrichtige Resultate ergeben haben, weil Ferber den durch fractionirte Destillation abgeschiedenen Kohlenwasserstoff für eine reine Verbindung hielt, während er, wie aus dem Obigen hervorgeht, in Wirklichkeit ein Gemenge war. Um nun die Frage, ob die beiden Cymole identisch oder nur isomerisch sind, endgültig zu entscheiden, hat auf meine Veranlassung Herr Meusel auch die Untersuchung des Cymols aus Kümmelöl wieder aufgenommen.

liches Barytumsalz in hübschen concentrisch vereinigten Blättern krystallisirt. — Das weitere Studium dieser Zersetzungsproducte, mit dem wir noch beschäftigt sind, wird unzweifelhaft Aufschluss über die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs geben. — Den über 200° siedenden Theil des rohen Destillats haben wir nicht weiter untersucht. Er enthält noch sehr viel Campher, der schwer vollständig zu entfernen ist.

III. *Ueber die Cyanverbindungen des Mangans.* Fresenius und Haidlen, Gmelin, Rammelsberg und Andere geben an, dass auf Zusatz von Cyankalium zu der Lösung eines Manganoxydulsalzes ein Niederschlag entsteht, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst. Nach der übereinstimmenden Annahme dieser Chemiker soll die so bereitete Lösung ein dem gelben Blutlaugensalz analoges Mangansalz enthalten, aber Keinem von ihnen gelang es, dieses Salz aus der Lösung abzuscheiden. Versuche, welche Herr Eaton aus Nord-Amerika unter meiner Leitung ausführte, ergaben, dass man diese Verbindung unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln ziemlich leicht rein darstellen kann. Versetzt man eine ziemlich concentrirte Lösung von reinem essigsauren Manganoxydul mit einer concentrirten Cyankaliumlösung, so entsteht anfänglich ein schmutzig gelber Niederschlag, der auf Zusatz von mehr Cyankalium grün wird und sich dann wieder auflöst. Lässt man diese schwach gelb gefärbte Lösung kurze Zeit an einem kühlen Orte stehen, so scheidet sich daraus das *Mangancyanür-Cyankalium* als ein dunkelblauer, aus einzelnen, kleinen glänzenden Krystallen bestehender Niederschlag ab. Leichter, sicherer und auch bei Anwendung von verdünnteren Lösungen erhält man dieses Salz, wenn man, nachdem der anfänglich entstandene Niederschlag sich in überschüssigem Cyankalium wieder aufgelöst hat, Alkohol hinzufügt. Es scheidet sich dann sogleich ein aus hellblauen Blättchen bestehender Niederschlag ab, der mit Alkohol ausgewaschen werden kann. Das Salz lässt sich nicht aus Wasser umkrystallisiren. Löst man den durch Fällen mit Alkohol erhaltenen Niederschlag aber in möglichst wenig Cyankaliumlösung von gewöhnlicher oder etwas erhöhter Temperatur auf und setzt die schwach gefärbte Lösung an einen kühlen Ort, so scheiden sich daraus nach einiger Zeit prachtvolle, tiefblaue, völlig durchsichtige, von einander isolirte und sehr regelmässig ausgebildete, quadratische Tafeln ab, welche zuweilen in der Grösse von mehreren Quadrat-Millimetern erhalten wurden. Man darf indess diese Krystalle nicht zu lange in der Mutterlauge verweilen lassen, weil sie sonst unter Zersetzung sich wieder auflösen. — Die Analyse ergab, dass diese Krystalle sowohl, wie der vorhin erwähnte, mit Alkohol erhaltene Niederschlag nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei und nach der Formel $MnCy_2 + 4KCy$ zusammengesetzt sind. Das Salz ist sehr unbeständig. An der Luft verliert es allmälig seine blaue Farbe und wird röthlich, aber in Berührung mit Cyankaliumlösung kehrt die ursprüngliche Farbe sogleich zurück. Bei 100° zersetzt sich das trockne Salz nicht merk-

lich, aber bei 200° verwandelt es sich in eine braune Masse. In kaltem Wasser löst es sich leicht auf; die anfänglich ganz klare, fast farblose Lösung trübt sich indess nach kurzer Zeit und scheidet einen blaugrünen Niederschlag ab, der sich beim Trocknen neben Schwefelsäure und bei 100° nicht zersetzt und der Mangan, Cyan und Kalium in dem durch die Formel $MnCy_2 + KCy$ gegebenen Verhältnisse enthält. Wahrscheinlich hat der grüne Niederschlag, der auf Zusatz von Cyankalium zu der Manganlösung anfänglich entsteht, dieselbe Zusammensetzung. Heisses Wasser zersetzt das Mangancyanür-Cyankalium sofort unter Abscheidung von Manganoxydhydrat. Kalter Alkohol löst und verändert das Salz nicht, heisser zersetzt es, allein viel langsamer als Wasser. Bei Gegenwart von Cyankalium wird es auch von Wasser weit langsamer zersetzt, die Lösung bleibt klar, aber fügt man nach mehreren Tagen Alkohol hinzu, so bildet sich kein blauer, sondern ein rother Niederschlag von *Mangancyanid-Cyankalium*. Dieselbe Zersetzung erleidet das Salz fast momentan, wenn man seine Lösung in Cyankalium zum Sieden erhitzt. Sie färbt sich dann roth und liefert beim Verdunsten rothe Krystalle. Wir haben dieses von Rammelsberg untersuchte Salz in sehr grossen, prachtvoll ausgebildeten, vollkommen durchsichtigen Krystallen erhalten, welche fast genau die Farbe des Nitroprussidnatriums besitzen. — Die frisch bereitete wässrige Lösung des reinen Mangancyanür-Cyankaliums giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und schwefelsaurer Thonerde keine Niederschläge, mit essigsaurem Mangan einen hellbraunen Niederschlag, mit oxydfreiem Eisenvitriol sowohl, wie mit Eisenchlorid dunkelblaue, dem Berliner-Blau ähnliche Niederschläge, mit Chlorcobalt einen purpurbraunen, mit Chlornickel einen graulichen, mit schwefelsaurem Zink einen hellblauen, mit schwefelsaurem Kupfer einen braunen, mit essigsaurem Blei einen gelben, mit Zinnchlorür einen apfelgrünen, mit Quecksilberchlorid und salpetersaurem Silber einen schmutzig weissen und mit Goldchlorid einen dunkelbraunen Niederschlag. Die meisten dieser Niederschläge sind leicht veränderlich und lassen sich nicht ohne Zersetzung mit Wasser auswaschen. Platinchlorid wird durch die Lösung des Salzes nicht gefällt, aber nach einiger Zeit scheidet sich Kaliumplatinchlorid ab.

Ein dem Mangancyanür-Cyankalium entsprechendes *Baryumsalz* erhielten wir, als die mit überschüssigem Cyanbaryum versetzte Lösung von essigsaurem Manganoxydul stark abgekühlt wurde. Es schied sich in kleinen, concentrisch gruppirten Krystallen von schön blauer Farbe ab, die von kaltem Wasser nicht gelöst und nur langsam verändert werden. Siedendes Wasser zersetzt sie rasch unter Abscheidung von Manganoxyd. Die Lösung dieses Salzes in überschüssigem Cyanbaryum färbt sich beim Kochen ebenfalls roth.

Ueber eine neue Methode zur Synthese der Oxalsäure und der homologen Säuren.

Von Berthelot.

(Compt. rend. 64, 35.)

1. Das freie Acetylen liefert durch Addition von 4Θ Oxalsäure, wenn man eine wässrige Lösung von übermangansaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur darauf einwirken lässt. Man fügt die Lösung nach und nach unter beständigem Umschütteln hinzu, so lange sie sich noch entfärbt und filtrirt dann vom abgeschiedenen Mangansuperoxyd. Die Lösung enthält eine grosse Quantität von oxalsaurem Kali. Gleichzeitig entstehen Ameisensäure und Kohlensäure.

2. Das Aethylen wird unter denselben Umständen ebenso leicht oxydirt und liefert dieselben Producte. Die Oxalsäure bildet sich hier unter Elimination von Wasserstoff: $ЄН_2Н_4 + 5Θ = Є_2H_2Θ_4 + H_2Θ$.

3. Das Allylen liefert, auf dieselbe Weise behandelt, Malonsäure und daneben Kohlensäure und Essigsäure, aber die Reaction verläuft viel weniger glatt; die grösste Menge des Allylens erleidet eine tiefer greifende Zersetzung, bei der Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure auftreten.

4. Das Propylen verhält sich wie das Allylen, liefert aber mehr Malonsäure, als dieses. Zum Nachweis der Malonsäure und zur Trennung derselben von der Oxalsäure wurde die vom Mangansuperoxyd abfiltrirte farblose Flüssigkeit mit essigsaurem Kalk ausgefällt, vom kohlensauren und oxalsauren Kalk filtrirt, das Filtrat mit einer Spur Essigsäure versetzt und die Malonsäure mit essigsaurem Blei gefällt. Das Bleisalz wurde darauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelblei im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers wurde die Säure in Krystallen erhalten. Sie hatten die wesentlichen Eigenschaften der Malonsäure.

5. Das Amylen liefert bei gleicher Behandlung neben flüchtigen Säuren Homologe der Oxalsäure. Der Verf. hat das Vorhandensein der letzteren nachgewiesen, aber er arbeitete mit zu geringen Mengen, um sie trennen zu können. Wahrscheinlich bilden sich gleichzeitig Brenzweinsäure, Bernsteinsäure und Malonsäure.

6. Das Styrol $Є_8H_8$ giebt bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali Benzoësäure und Kohlensäure: $Є_8H_8 + 5Θ = Є_7H_6Θ_2 + ЄΘ_2 + H_2Θ$. Die der Oxalsäure entsprechende Phtalsäure bildete sich nicht.

7. Das Terpentinöl wird ebenfalls schon in der Kälte oxydirt, aber die Reaction ist complicirter. Neben einer harzigen Säure, die in kaltem Wasser und leichter noch in heissem Wasser löslich ist und durch essigsaures Blei gefällt wird, bildet sich ein neutraler, flüchtiger, dem Campher ähnlich riechender Körper. Der Verf. will hierauf später zurückkommen.

Ueber ein Kiesel-Essigsäure-Anhydrid.

Von C. Friedel und A. Ladenburg.

(Compt. rend. 64, 84.)

Bei der Einwirkung von Chlorsilicium auf Essigsäure oder Essigsäure-Anhydrid entsteht ein Anhydrid $SiΘ_4(Є_2H_3Θ)_4$. Die Reaction verläuft nach den Gleichungen:

$$SiCl_4 + 4Є_2H_4Θ_2 = SiΘ_4(Є_2H_3Θ)_4 + 4HCl$$

$$SiCl_4 + 2\left.\begin{matrix}Є_2H_3Θ\\Є_2H_3Θ\end{matrix}\right\}Θ = SiΘ_4(Є_2H_3Θ)_4 + 4Є_2H_3ΘCl.$$

Am besten lässt sich dieses Anhydrid darstellen, wenn man zu einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid die entsprechende Menge von Chlorsilicium setzt und das Ganze in einem Apparate, der das Zurückfliessen der condensirten Dämpfe ermöglicht, so lange im Sieden erhält, als sich noch Salzsäure entwickelt. Beim Erkalten krystallisirt dann bisweilen sofort, bisweilen aber erst nach einiger Zeit das Anhydrid heraus. Man decantirt das überschüssige Essigsäureanhydrid und Chloracetyl, wäscht mit wasserfreiem Aether und trocknet im Luftstrome. Man erhält so eine weisse Krystallmasse, von der einzelne Krystalle 4seitige Prismen bilden, die wahrscheinlich zum quadratischen Systeme gehören. Die Verbindung zieht mit der grössten Begierde Wasser an. Lässt man einen Tropfen Wasser darauf fallen, so entsteht ein Zischen, wie beim Eintauchen von rothglühendem Eisen in Wasser und es scheidet sich gallertartige Kieselsäure unter gleichzeitiger Bildung von Essigsäure ab. Unter gewöhnlichem Drucke lässt sich die Verbindung nicht destilliren. Bei 160—170° zersetzt sie sich in Kieselsäure- und Essigsäure-Anhydrid, unter 5—6 Mm. Druck dagegen destillirt sie ohne Zersetzung bei 148° und man erhält eine weisse krystallinische Masse, welche bei ungefähr 110° schmilzt. Die nur mit Aether gewaschene sowohl, wie die destillirte Verbindung hatte die Zusammensetzung $SiΘ_4(Є_2H_3Θ)_4$. Sie entspricht demnach vollständig dem Aether $SiΘ_4(Є_2H_5)_4$ von Ebelmen. Ein Aethylderivat dieses Anhydrids ist der von Friedel und Crafts dargestellte Acetylkieselsäureäther $SiΘ_4(Є_2H_5)_3Є_2H_3Θ$ (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 678). — Alkohol zersetzt das Anhydrid unter Bildung von Essigäther und gelatinöser Kieselsäure. In Aether löst es sich und krystallisirt beim Erkalten. Mit Ammoniak liefert es Acetamid und Kieselsäurehydrat. — Wenn bei der Darstellung des Anhydrids eine nicht vollständig wasserfreie Essigsäure angewandt wird, bildet sich eine gallertartige Masse, welche vielleicht gemischte, den Polykieselsäuren entsprechende Anhydride enthält.

Ueber einige Fluorsalze des Antimons und Arsens.

Von C. Marignac.

(Arch. d. sc. phys. et nat. 28. Janv. 1867.)

I. *Fluorantimoniate.* Flückiger (Ann. Ch. Pharm. 84, 248) giebt an, dass weder die Antimonsäure für sich, noch bei Gegenwart von Kali sich in Flusssäure auflöste. Diese Angabe beruht auf einem Irrthum, der vielleicht dadurch veranlass ist, dass die so erhaltene Lösung von Schwefelwasserstoff selbst nach 24 Stunden noch nicht getrübt wird und erst am zweiten Tage einen geringen Niederschlag abscheidet. Das Antimonsäurehydrat sowohl, wie das Kali- und Natronsalz der Säure lösen sich ohne Schwierigkeit in Flusssäure und liefern so Antimonfluorid und wirkliche Fluorantimoniate. Das *Antimonfluorid* konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Beim Verdunsten im Vacuum wird die Lösung syrupdick und darauf gummiartig, beim Verdunsten in der Wärme scheidet sich ein weisser Niederschlag, unzweifelhaft ein Oxyfluorid, ab. Durch Zusatz von Ammoniak, Kali oder Natron zur sauren Lösung dieses Fluorids kann man krystallisirte Doppelfluoride darstellen, aber diese scheiden sich erst bei starker Concentration ab und lassen sich schwer in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Sie sind sehr löslich und an feuchter Luft mehr oder weniger zerfliesslich. Ihre Lösung wird weder durch Säuren, noch durch Schwefelwasserstoff, noch durch kaustische oder kohlensaure Alkalien getrübt, wenigstens nicht im ersten Augenblicke. Bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien entsteht nach einiger Zeit, rasch beim Sieden ein Niederschlag. Im krystallisirten Zustande lassen sie sich ohne Zersetzung aufbewahren, aber ihre Lösung riecht nach Flusssäure und durch wiederholtes Verdunsten der Lösungen gehen mehrere von ihnen in Fluoroxyantimoniate über. Nur die Alkalisalze wurden untersucht, die Darstellung der Zink- und Kupfersalze wurde versucht, aber diese sind so leicht löslich, dass beim Verdunsten nur ein dicker Syrup erhalten wurde, welcher sich allmälig in eine zähe krystallinische, dem erstarrten Honig ähnliche Masse verwandelte. — Bei der Analyse dieser Salze wurde das Wasser durch Erhitzen mit überschüssigem Bleioxyd bestimmt. Zur Bestimmung des Antimons und der Alkalien wurden die Salze mit überschüssiger Schwefelsäure so lange erhitzt, bis keine Flusssäure mehr entwich. Der Verf. hat sich überzeugt, dass sich hierbei kein Fluorantimon verflüchtigt. Antimon und das Alkali wurden darauf mit Schwefelwasserstoff getrennt und auf gewöhnliche Weise bestimmt. Für die Bestimmung des Fluors, welche nöthig ist, um die Fluorantimoniate von den Fluoroxyantimoniaten zu unterscheiden, hat der Verf. keine Methode auffinden können, die vollkommen befriedigende Resultate liefert. Die beste Methode ist die folgende: Auf 1 Grm. der zu analysirenden Verbindung werden 2 Grm. reinen kohlensauren Kalks durch Glühen in Aetzkalk und

darauf mit Schwefelwasserstoff in Calciumsulfhydrat verwandelt. Diese Lösung schüttet man in die der Fluorverbindung und fügt dann 1 Grm. reines kohlensaures Kali in wässriger Lösung hinzu. Der Niederschlag von Fluorcalcium und kohlensaurem Kalk setzt sich leicht ab, namentlich wenn man einige Stunden in einem verschlossenen Gefäss in der Wärme digerirt. Es wird abfiltrirt, ausgewaschen und auf die von H. Rose angegebene Weise weiter behandelt. Aus dem Filtrat kann das Antimon durch eine Säure vollständig ausgefällt werden.

Monokalium-Fluorantimoniat SbF_5,KF. Das gummiartige antimonsaure Kali wird in Flusssäure gelöst und die Lösung verdunstet. Es krystallisirt in sehr dünnen, wasserfreien Blättern, ist sehr leicht löslich aber nicht zerfliesslich. Wird die Lösung dieses Salzes mit überschüssigem Fluorkalium versetzt und eingedampft, so erhält man das

Dikalium-Fluorantimoniat $SbF_5,2KF + 2H_2\Theta$ in schönen, sehr glänzenden Krystallen, die sich von einem schiefen rhomboïdalen Prisma ableiten. Das Salz hält sich an der Luft, wenn diese nicht sehr feucht ist, es schmilzt gegen 90° in seinem Krystallwaser, wird unter Abgabe von Flusssäure wieder trocken und löst sich dann nicht mehr vollständig in Wasser, sondern lässt einen gummiartigen, dem antimonsauren Kali ähnlichen, aber noch fluorhaltigen Rückstand.

Mononatrium-Fluoroxyantimoniat $Sb\Theta F_3,NaF + H_2\Theta$ wird erhalten, wenn man kohlensaures Natron zu einer Lösung von Fluorantimon in überschüssiger Flusssäure setzt. Es scheidet sich aus der concentrirten Lösung in kleinen, zerfliesslichen hexagonalen Prismen ab.

Mononatrium-Fluorantimoniat SbF_5,NaF scheidet sich beim Verdunsten der Lösung des vorigen Salzes in Flusssäure in Krystallen ab, welche das Aussehen von Würfeln haben aber doppelte Brechung zeigen. Die gut getrockneten Krystalle lassen sich ohne Veränderung aufbewahren, aber an feuchter Luft zerfliessen sie, entwickeln Flusssäure und gehen in das vorher beschriebene Fluoroxyantimoniat über.

Monoammonium-Fluorantimoniat SbF_5,NH_4F bildet kleine etwas zerfliessliche hexagonale Prismen.

Diammonium-Fluorantimoniat, $2(SbF_5,2NH_4F) + H_2O$ wird erhalten, wenn man die Lösung des vorigen Salzes mit überschüssigem Fluorammonium versetzt und verdunstet. Es krystallisirt in rectangulären Blättern, die etwas zerfliesslich sind.

II. *Fluorarseniate.* Diese Verbindungen sind noch leichter löslich als die Fluorantimoniate und deshalb schwieriger in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Nur die Kaliumsalze wurden rein dargestellt. Die Ammoniumsalze existiren wahrscheinlich, aber sie sind so leicht löslich, dass beim Verdunsten ihrer Lösung nur eine gummiartige Masse resultirt. Von Schwefelwasserstoff werden die Salze nur sehr langsam und nach zwei Tagen nur höchst unvollständig zersetzt. Die Analyse wurde wie bei den Antimonverbindungen ausgeführt. Beim Verdunsten mit Schwefelsäure entwich keine Spur Arsenik. Im trocknen Zustande lassen sich die Salze aufbewahren, ihre Lösung aber verliert leicht Flusssäure und liefert beim nachherigen Verdunsten Fluoroxyarseniate.

Monokalium-Fluorarseniat $2(AsF_5,KF) + H_2\Theta$ wird leicht durch Auflösen von arsensaurem Kali in überschüssiger Flusssäure erhalten. Aus der sehr concentrirten Lösung scheidet es sich in kleinen, aber gut ausgebildeten Krystallen ab, die sich von einem geraden rhomboidalen Prisma ableiten. Beim Erhitzen schmilzt es leicht und giebt Wasser und Flussäure ab.

Monokalium-Fluoroxyarseniat $As\Theta F_3,KF + H_2\Theta$ bildet sich beim Auflösen von arsensaurem Kali in einer ungenügenden Menge Flusssäure und kann auch durch wiederholtes Auflösen und Verdunsten des vorigem Salzes erhalten werden. Es krystallisirt in sehr spitzen rhomboïdalen Blättchen.

Dikalium-Fluorarseniat $AsF_5,2KF + H_2\Theta$ wird erhalten, wenn man zu der Lösung der vorigen Salze überschüssiges Fluorkalium und Flusssäure setzt. Beim Erkalten der concentrirten Lösung scheiden sich ziemlich grosse, glänzende, luftbeständige rhomboïdale Prismen ab.

Dikalium-Fluoroxyarseniat $As_2\Theta F_8,4KF + 3H_2\Theta$ (vielleicht: $As\Theta F_3,2KF + AsF_5,2KF + 3H_2\Theta$) entsteht auf Zusatz von neutralem Fluorkalium zur Lösung des Monokalium-Fluorarseniats, sowie durch wiederholtes Auflösen und Verdunsten des vorigen Salzes. Es bildet sehr glänzende und gut ausgebildete Krystalle, welche aber fast immer in einander verwickelt und zu Warzen gruppirt sind.

Ueber das Verhältniss der Oxydationsproducte zur Molecularconstitution der oxydirten Körper.

Von E. Th. Chapman und W. Thorp.

(Chem. Soc. J. 4, 477 und 5, 30.)

1. Alle Körper, welche zur Aethylreihe (vinic series) gehören, liefern bei der Oxydation Säuren der Essigsäure-Reihe und zuweilen Kohlensäure. Die Verf. haben deshalb zuerst das Verhalten der Säuren dieser Reihe gegen Oxydationsmittel untersucht. Es wurden zu dem Zwecke 3 verschiedene Lösungen dargestellt, welche 3,5 und 8 Proc. saures chromsaures Kali und so viel Schwefelsäure enthielten, als zur Bildung von saurem schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Chromoxyd erforderlich war. Diese Lösungen wurden mit etwas reiner Essigsäure versetzt und 36 Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwickelte sich wenig oder kein Gas. Nach dem Erhitzen auf 130° entwickelten alle Röhren Gas, aber die mit der 3- und 5procentigen Lösung nur wenig; das von der 8proc. Lösung erhaltene Gas enthielt etwas Kohlensäure. Der Inhalt aller 3 Röhren wurde darauf destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Baryt gesättigt

und die Barytsalze analysirt. Sie bestanden aus reinem essigsaurem Baryt. Die Essigsäure widersteht demnach der Einwirkung des Oxydationsmittels sehr vollständig.

2. *Propionsäure* wird bei längerem Erhitzen mit der 5 procentigen Lösung auf 100° nicht verändert, in höherer Temperatur wird sie leicht oxydirt. Ein 4 stündiges Erhitzen mit der 8 proc. Lösung auf 130° genügt, um sehr viel Kohlensäure zu erzeugen.

3. *Valeriansäure und Capronsäure* werden ebenfalls bei 100° nicht wesentlich, aber bei 130° rasch oxydirt.

Eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali wirkt ebenfalls bei Siedhitze auf Essigsäure und Propionsäure kaum oder gar nicht ein, eine concentrirte dagegen zersetzt die Säuren ziemlich rasch.

Die Einwirkung der Chromsäure wird befördert durch die Gegenwart von viel überschüssiger Schwefelsäure und durch die Gegenwart von freier Chromsäure, d. h. von Chromsäure, welche wirklich von dem Kali getrennt ist und durch die Gegenwart einer sehr kleinen Menge von Mangansuperoxyd. Ersetzt man die Schwefelsäure durch Phosphorsäure, so erhält man ein Oxydationsgemisch, welches auf die Säuren dieser Reihe absolut wirkungslos zu sein scheint.

Nachdem die Verf. sich so überzeugt haben, dass die bei der Oxydation gebildeten Säuren durch einen Ueberschuss des Oxydationsmittels nicht zersetzt werden, haben sie die Einwirkung der Chromsäurelösungen auf eine Anzahl organischer Verbindungen untersucht. Sie nennen die Producte, welche erhalten werden, wenn die Oxydation möglichst weit geführt wird, ohne dass jedoch die Säuren in Gefahr gerathen, sich zu zersetzen, *nähere* Oxydationsproducte (proximate oxidation products), diejenigen, welche entstehen, wenn die Dauer der Oxydation beschränkt oder eine ungenügende Menge des Oxydationsmittels angewandt wird, *mittlere* Producte (mediate products).

1. *Aethyl-Alkohol.* Bei ungenügender Menge von Chromsäure entstanden Aldehyd, Essigsäure und Essigäther, beim 3 stündigen Erhitzen mit dem überschüssigen Oxydationsmittel bildete sich nur Essigsäure.

2. *Amyl-Alkohol* lieferte bei einstündigem Erhitzen mit der 5 proc. Lösung Valeriansäure und Valeriansäure-Amyläther, bei 6—7 stündigem Erhitzen nur Valeriansäure.

3. *Essigäther* wurde mit Chromsäure bei 100° und mit übermangansaurem Kali in der Kälte und bei 100° behandelt. In allen Fällen entstand nur Essigsäure.

4. *Essigsaures Methyl* lieferte mit Chromsäure: Essigsäure, Kohlensäure und wenig Ameisensäure.

5. *Essigsaures Amyl* wird schwieriger oxydirt und erfordert mehrstündiges Erhitzen mit der 5 proc. Chromsäurelösung auf 100°. Bei unvollständiger Oxydation entsteht Valeraldehyd, bei vollständiger nur Essigsäure und Valeriansäure.

6. *Valeriansaures Amyl* wird noch schwieriger oxydirt und liefert nur Valeriansäure.

7. *Salpetrigsaures Amyl* liefert Salpeltersäure und Valeriansäure und bei unvollständiger Oxydation valeriansaures Amyl.

8. *Salpetersaures Aethyl* liefert Salpetersäure und Essigsäure.

9. *Salpetersaures Methyl* liefert Salpetersäure und Kohlensäure.

10. *Jodäthyl* wird leicht oxydirt und liefert freies Jod und Essigsäure.

11. *Jodamyl* wird ziemlich schwer oxydirt, liefert aber ebenfalls Jod und Valeriansäure.

12. *Jodisopropyl* liefert neben Jod und viel freier Kohlensäure nur Essigsäure.

13. *Aethylamin* liefert, wie bekannt (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 568) Essigsäure.

14. *Propylamin* aus Cyanäthyl dargestellt, liefert Propionsäure.

15. *Amylamin*. Die Oxydation ist nicht ganz leicht auszuführen, sie gelingt am besten bei halbstündigem Erhitzen mit concentrirter Chromsäurelösung auf 70—80°. Es bildet sich nur Valeriansäure.

16. *Aethyl-Amylamin* liefert Valeriansäure und Essigsäure.

17. *Aethylen* liefert mit verdünnter heisser Chromsäurelösung Kohlensäure und Wasser. Ameisensäure konnte nicht nachgewiesen werden.[1])

18. *Amylen* liefert bei vielstündiger Digestion mit mässig starker Chromsäurelösung nur Kohlensäure und Essigsäure. Aus 4 Grm. Amylen wurden 6,12 Grm. oder 153 Proc. Essigsäure erhalten. Die Zersetzungsgleichung

$$ \text{Ɵ}_5H_{10} + 7\text{Θ} = H_2\text{Θ} + \text{ƟΘ}_2 + 2\text{Ɵ}_2H_4\text{Θ}_2 $$

verlangt 171,4 Proc. Saure Lösungen von übermangansaurem Kali geben in der Kälte sowohl, wie in der Hitze dieselben Producte. Die Verf. glauben, dass die von Truchot erhaltenen abweichenden Resultate daher rühren, dass Truchot entweder nicht vollständig oxydirte oder mit unreinem Kohlenwasserstoffe arbeitete.

19. *β-Hexylen* liefert ausser Kohlensäure Essigsäure und Propionsäure: $\text{Ɵ}_6H_{12} + 7\text{Θ} = H_2\text{Θ} + \text{ƟΘ}_2 + \text{Ɵ}_2H_4\text{Θ}_2 + \text{Ɵ}_3H_6\text{Θ}_2$.

Das Amylen giebt demnach dieselben Oxydationsproducte wie das Amylenhydrat.[2]) Das β-Hexylen aber liefert andere Producte als der β-Hexylalkohol, was vielleicht daher rühren mag, dass der Alkohol nicht in derselben Weise aus dem β-Hexylen dargestellt ist, wie das Amylenhydrat aus dem Amylen.

Bei der Reindarstellung von Amylalkohol aus dem Fuselöl von Reis- und Kornspiritus erhielten die Verf. ein Product, welches bei 127° zu sieden begann. Das Thermometer stieg allmälig auf 131°. Nach längerer fractionirter Destillation wurde eine Fraction erhalten, welche, obgleich ihr Siedepunct bis 131° stieg, doch zum grössten

1) Vergl. Truchot, diese Zeitschr. N. F. 2, 542.

2) Es scheint den Verf. unbekannt geblieben zu sein, dass sowohl Würtz wie Erlenmeyer (diese Zeitschr. N. F. 1, 363) schon vor längerer Zeit zu demselben Resultate gelangt sind. F.

Theil bei niederer Temperatur überging, und eine andere zwischen 128 und 132°, von der die grösste Menge bei 132° überging. Die erstere Portion, deren Analyse für die Formel des Amylalkohols passende Zahlen gab, lieferte bei der Oxydation Valeriansäure, Buttersäure und Kohlensäure. Die Verf. glauben, dass diese niedriger siedende Portion einen mit dem Amylalkohol isomeren secundären Alkohol enthalte, welcher sich bei der Oxydation in Buttersäure und Kohlensäure spalte. Bei einem quantitativen Versuche betrug die Kohlensäure 33,77 Proc. des angewandten Alkohols, während aus der zweiten höher siedenden Fraction nur 23,09 Proc. Kohlensäure erhalten wurde.

Glycerin und Mannit liefern beide mit Jodwasserstoffsäure Jodür secundärer Alkohole, die mit alkoholischem Kali Kohlenwasserstoffe der Elaylreihe bilden. Der Kohlenwasserstoff aus Mannit liefert, wie oben erwähnt, Propionsäure, Essigsäure und Kohlensäure, der aus Glycerin nach Truchot Essigsäure und Ameisensäure, nach den Versuchen der Verf. Essigsäure und Kohlensäure. Bekanntlich liefert das Glycerin beim Erhitzen mit kaustischem Kali ebenfalls Essigsäure und Ameisensäure und der Mannit bei gleicher Behandlung Essigsäure, Propionsäure und Ameisensäure. Bei der Oxydation mit der Chromsäurelösung bilden sich aus dem Glycerin sowohl, wie aus dem Mannit unter sehr heftiger Reaction nur Ameisensäure und Kohlensäure. Der Mannit entfärbt in saurer Lösung übermangansaures Kali. 0,36 Grm. Mannit, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, entfärbten 214 Cc. übermangansaures Kali, welche 0,20372 Grm. verwendbaren Sauerstoff enthielten. Dieses beträgt 92 Proc. von dem Sauerstoff, der zur vollständigen Oxydation zu Ameisensäure erforderlich ist. Die Verf. haben sich durch einen vorherigen Versuch überzeugt, dass übermangansaures Kali bei Gegenwart von viel freier Schwefelsäure im Laufe mehrerer Stunden von Ameisensäure nicht zersetzt wird. Als der obige Versuch in der Art abgeändert wurde, dass eine abgewogene Menge Mannit in überschüssiges, mit Schwefelsäure stark angesäuertes übermangansaures Kali eingetragen, dann (nach 10 Minuten) die Flüssigkeit mit überschüssiger Oxalsäure entfärbt und schliesslich der Ueberschuss von Oxalsäure mit übermangansaurem Kali zurücktitrirt wurde, ergab sich, dass etwas mehr Sauerstoff verbraucht war, als zur Umwandlung des Mannits in Ameisensäure erforderlich war. Da die Differenzen aber nur sehr gering waren und die Säure aus der Mischung abdestillirt und als Ameisensäure erkannt wurde, so kann die Zersetzung des Mannits durch übermangansaures Kali durch die Gleichung $C_6H_{14}O_6 + 7O = 6CH_2O_2 + H_2O$ ausgedrückt werden.

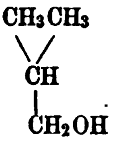
Ueber die relative Constitution des Gährungs- Butyl- und Amylalkohols und des Amylenhydrats.

Von Emil Erlenmeyer.

Man hat es bisher gewissermassen als selbstverständlich angesehen, dass die Alkohole der Gährung zu dem Methylalkohol in solcher Beziehung stehen, dass man sie durch folgende Formeln ausdrücken kann:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & & & CH_3 \\
 & & & CH_3 & | \\
 & & & | & CH_2 \\
 & & CH_3 & CH_2 & | \\
 & & | & | & CH_2 \\
 & CH_3 & CH_2 & CH_2 & | \\
 & | & | & | & CH_2 \\
 & | & | & | & | \\
CH_3OH^{1)} & CH_2OH & CH_2OH & CH_2OH & CH_2OH \\
\text{Methyl-} & \text{Aethyl-} & \text{Propyl-} & \text{Butyl-} & \text{Amylalkohol.}
\end{array}
$$

Ich habe gefunden, dass die relative Constitution des Gährungs-Butylalkohols eine solche ist, dass sie der folgenden Formel:

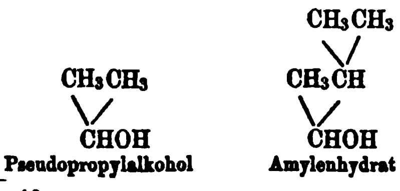


diejenige des Gährungs-Amylalkohols eine solche, dass sie der folgenden Formel entspricht:

$$
\begin{array}{c}
CH_3\,CH_3 \\
\diagdown\,\diagup \\
CH \\
| \\
CH_2 \\
| \\
CH_2OH
\end{array}
$$

Mit Worten ausgedrückt heisst das: der Gährungsbutylalkohol ist Methylalkohol, in dessen Methyl 1 At. Wasserstoff durch Pseudopropyl, der Gährungsamylalkohol ist Aethylalkohol, in dessen Methyl 1 At. Wasserstoff durch Pseudopropyl ersetzt ist.

Das Amylenhydrat von Würtz ist Pseudopropylalkohol, in welchem sich an der Stelle von einem Methyl Pseudopropyl befindet:

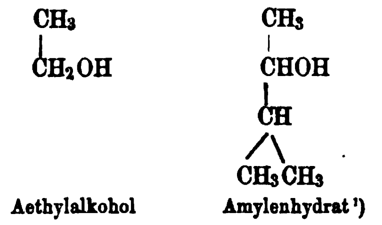


Pseudopropylalkohol Amylenhydrat

---

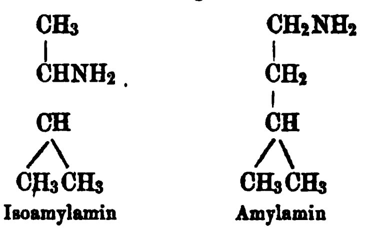
1) C = 12; O = 16.

oder, was dasselbe bedeutet, es ist Aethylalkohol, in dessen CH_2 1 At. Wasserstoff durch Pseudopropyl substituirt ist:



Aethylalkohol Amylenhydrat [1])

Das von Würtz in neuerer Zeit (d. Zeitschr. N. F. 3, 38) dargestellte sogenannte Isoamylamin verhält sich zu dem Amylamin aus dem Gährungsamylalkohol wie es folgende Formeln ausdrücken:



Isoamylamin Amylamin

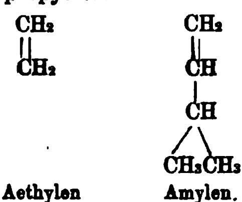
Die experimentellen Belege für diese Annahme werde ich in einer ausführlichen Abhandlung folgen lassen.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf das Monobromtoluol.

Von Rudolph Fittig.

Nach Versuchen, welche ich vor Kurzem (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 312) beschrieben habe, entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Monobromtotuol als Hauptproduct ein mit dem Dibenzyl isomerischer, flüssiger Kohlenwasserstoff, welchen ich *Ditolyl* nannte. Neben diesem erhielt ich eine kleine Menge eines krystallisirenden

1) Amylen aus Gährungsamylalkohol ist Aethylen in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Pseudopropyl ersetzt ist:



Aethylen Amylen.

Kohlenwasserstoffs, den ich für Dibenzyl hielt, weil er sich aus der Lösung im Ditolyl in Krystallen abschied, welche vollständig das Aussehen des aus Alkohol krystallisirten Dibenzyls besassen. Eine nähere Untersuchung zeigte indess, dass diese Verbindung nicht Dibenzyl, sondern identisch mit Laurent's *Stilben* ist, welchem Märcker und Limpricht den Namen *Toluylen* gegeben haben. Sie krystallisirte aus Alkohol in den für das Stilben so characteristischen, an einander gereihten Blättern, deren Schmelzpunct bei 119,5° lag und deren Analyse die Formel $C_{14}H_{12}$ ergab. — Bei der Zersetzung des Monobromtoluols bildet sich demnach kein Dibenzyl, sondern nur das damit isomere Ditolyl und das Stilben verdankt seinen Ursprung augenscheinlich einer secundären Zersetzung nach der Gleichung

$$4C_7H_7Br + 4Na = C_{14}H_{12} + 2C_7H_8.$$

Mit dem Ditolyl scheint der Kohlenwasserstoff identisch zu sein, den Limpricht beim Erhitzen des Chlorbenzyls mit Wasser erhielt (diese Zeitschr. N. F. 2, 280), wiewohl die Entstehung von Ditolyl aus dem Chlorbenzyl schwer verständlich ist. Möglicher Weise verläuft der Prozess in der Weise, dass das Chlor des $C_6H_5(CH_2Cl)$ bei seinem Austritte ein Wasserstoffatom des Benzolrestes mit sich fortnimmt und dass das so entstehende $C_6H_4(CH_2)$ durch Vervielfältigung seines Moleculargewichtes und Spaltung Anthracen und Ditolyl liefert:

$$4C_6H_4(CH_2) = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4(CH)\\C_6H_4(CH)\end{matrix}\right\}}_{\text{Anthracen}} + \underbrace{\begin{matrix}C_6H_4(CH_3)\\C_6H_4(CH_3)\end{matrix}}_{\text{Ditolyl}}$$

Synthetische Untersuchungen über Aether.

II. Einwirkung von Natrium und Isopropyljodür auf Essigäther.

Von E. Frankland und B. F. Duppa.

(Chem. Soc. J. 5, 102.)

Die wie früher (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 270) erhaltenen Producte der Einwirkung von Natrium auf Essigäther wurden in einem Kolben, der mit aufwärts gerichtetem Kühler verbunden war, 24 Stunden auf dem Wasserbade mit überschüssigem Isopropyljodür erhitzt und darauf der unter 100° siedende Theil abdestillirt. Dieser bestand im Wesentlichen aus Essigäther, Isopropyljodür und Isopropyl-Aethyläther. Der Rückstand wurde mit Schwefelsäure haltigem Wasser bis zur entschieden sauren Reaction versetzt und ebenfalls destillirt. Es ging mit den Wasserdämpfen ein Oel über, welches nach dem Trocknen über Chlorcalcium schon bei 70° zu sieden begann und dessen Siedepunct allmälig bis 300° stieg. Ausser den unter 100° siedenden Producten: Essigäther, Isopropyljodür und Alkohol enthält dieses Oel

in grosser Menge zwei Verbindungen, von denen die eine bei ungefähr 135°, die andere bei ungefähr 200° siedet.

Isopropacetonkohlensaures Aethyl. Das bei ungefähr 200° aufgefangene Destillat ist diese Verbindung. Sie siedet bei sorgfältiger Rectification constant bei 201° und hat die Zusammensetzung $\Theta_9H_{16}\Theta_3$. Ihre Bildungsweise ist vollständig analog derjenigen des Methyl- und Aethylacetonkohlensauren Aethyls. Sie ist ein farbloses Oel von einem dem feuchten Stroh ähnlichen Geruche und einem scharfen Geschmacke, hat bei 0° das spec. Gewicht 0,98046, siedet ohne Zersetzung (unter 758,4 Mm. Druck) bei 201°, ist unlöslich in Wasser, aber in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Dampfdichte gefunden: 5,92, berechnet: 5,94. Sie ist optisch unwirksam. Beim Kochen mit wässrigen Alkalien oder Barytwasser wird sie rasch zersetzt. Im letzteren Falle scheidet sich kohlensaurer Baryt ab und es bildet sich ein Liquidum, welches nach dem Waschen mit Salzwasser und Trocknen über Aetzkalk, constant bei 114° siedet (unter 758,4 Mm. Druck) und die Zusammensetzung $\Theta_6H_{12}\Theta$ hat. Die Bildung dieser Verbindung, welche der Verf. *Isopropaceton* nennt, erfolgt nach der Gleichung:

$$\Theta_9H_{16}\Theta_3 + BaH_2\Theta_2 = Ba\Theta\Theta_3 + \Theta_2H_6\Theta + \Theta_6H_{12}\Theta$$

Das Isopropaceton ist ein farbloses, durchsichtiges, leicht bewegliches Liquidum von campherartigem Geruche und brennendem Geschmacke. Es ist wenig löslich in Wasser, aber in jedem Verhältnisse mischbar mit Alkohol und Aether. Spec. Gewicht: 0,81892 bei 0°, Dampfdichte gefunden: 3,48, berechnet 3,455. Es reducirt eine siedende Lösung von salpetersaurem Silber nicht und vereinigt sich mit saurem schwefligsaurem Natron zu einer weissen Krystallmasse. — Das Isopropaceton ist isomerisch mit dem Methyl-Valeral (Siedepunct 120°) und dem Aethyl-Butyral (Siedep. 128°).

Ein Di-isopropacetonkohlensaures Aethyl ist ebenfalls unter den Producten enthalten, aber die Verf. haben dasselbe nicht isolirt.

Isopropessigsäure. Der Theil des Productes, welcher bei ungefähr 135° aufgefangen war, siedete bei nochmaliger Destillation constant bei 134—135° und hatte die Zusammensetzung $\Theta_7H_{14}\Theta_2$. Diese Formel und die Reaction der Verbindung zeigen, dass sie isopropessigsaures Aethyl $\Theta_2H_5,\Theta_5H_9\Theta_2$ ist. Sie ist ein farbloses, durchsichtiges Oel, nahezu unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und im Geruch nicht vom Valeriansäure-Aether zu unterscheiden. Spec. Gewicht: 0,8882 bei 0° und 0,87166 bei 18°, Siedepunct: 134—135° (unter 758,4 Mm. Druck), Dampfdichte gefunden: 4,64, berechnet 4,49. Durch alkoholisches Kali wird der Aether leicht zersetzt. Beim Verdunsten der so erhaltenen und mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung blieb eine weisse Salzmasse, welche beim Behandeln mit Schwefelsäure *Isopropessigsäure* $\Theta_5H_{10}\Theta_2$ als ein farbloses, durchsichtiges, bei 175° siedendes, in Wasser etwas lösliches Oel lieferte. Spec. Gewicht: 0,95357 bei 0°, Dampfdichte gefunden: 3,479, berechnet: 3,52. Die Säure besitzt genau den Geruch der

Valeriansäure. Durch Kochen der wässrigen Lösung mit kohlensaurem Silber wurde ein in schönen Schuppen krystallisirendes, ziemlich lichtbeständiges Salz $C_5H_9AgO_2$ erhalten. 100 Th. Wasser von 10° lösen 0,187 Theile dieses Salzes. — Die Verf. halten die Isopropessigsäure für isomerisch, aber nicht für identisch mit der Valeriansäure, wiewohl sie genau dieselben Eigenschaften, wie die aus Amylalkohol bereitete Säure zeigt. Dieselbe vollständige Uebereinstimmung findet auch beim Aether und beim Silbersalz statt, sogar die Löslichkeit des letzteren ist genau dieselbe, wie die des valeriansauren Salzes. Der einzige Unterschied, welchen sie zwischen der Isopropessigsäure und der Valeriansäure auffinden konnten, besteht darin, dass die erstere Säure optisch unwirksam ist, während die Valeriansäure, welche die Verf. aus einem nach links ablenkenden Amylalkohol darstellten, die Polarisationsebene nach rechts drehte. Dieselbe Verschiedenheit zeigte sich bei den Aethern beider Säuren. Nach der Angabe von Würtz soll freilich die Valeriansäure ebenfalls optisch unwirksam sein, aber Pasteur hat gefunden, dass der gewöhnliche Amylalkohol zwei Modificationen enthält, von denen die eine optisch unwirksam, die andere linksdrehend ist und es ist daher wahrscheinlich, dass die von Würtz untersuchte Veleriansäure aus dem optisch unwirksamen Amylalkohol bereitet worden ist.

Eine dritte Säure von derselben Zusammensetzung, welche durch Ersetzung der 3 Wasserstoffatome im Methyl der Essigsäure durch 3 Methylatome gebildet wird, wollen die Verf. in der nächsten Zeit beschreiben.

Maassanalytische Bestimmung des Urans mittelst Chamäleon. Von Ant. Belohoubek. — Die von Rose angegebene Thatsache, dass man einen Gehalt von Uranoxydul in Uranoxydsalzen durch Chamäleon erkennen kann, indem letzteres hier wie auf Eisenoxydul wirkt, veranlasste den Verf. Versuche anzustellen, ob nicht auf diese Weise das Uran quantitativ bestimmt werden könnte. Er wandte dazu Lösungen von schwefelsaurem, salpetersaurem, essigsaurem Uranoxyd und eine salzsaure Lösung von Uranoxyd an. Jedesmal wurde das Oxyd mit Schwefelsäure und Zink desoxydirt. Seine Resultate fasst der Verf. folgendermaassen zusammen:

1. Das Uran lässt sich mit Chamäleon titriren; besonders eignen sich dazu die schwefelsauren Salze und Chlorverbindungen.

2. Die Farbenveränderung bei der Reduction von Oxyd zu Oxydul (die gelbe Lösung wird gelbgrün und endlich meergrün) ist kein sicheres Merkmal für die Beendigung der Reaction. Man muss Zink und Schwefelsäure in der Wärme 1/4, bei grösseren Mengen 1/2 Stunde wirken lassen.

3. Salpetersaures Uranoxyd lässt sich nicht titriren mit Chamäleon; bei der Reduction entstehen auch niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs, welche Chamäleon absorbiren. Die Menge des verbrauchten Chamäleons ist auch hier constant, aber immer zu gross. (J. pr. Chem. 99, 231.)

Ueber die Hydrate der Borsäure und ein Borsäuresulfat. Von Dr. V. Merz. — Reine Borsäure, aus kalter verdünnter oder concentrirter heisser Lösung abgeschieden, hat immer die bekannte Zusammensetzung $HO.BO_3 + 2$ aq. Bei 100° getrocknet $HO.BO_3$ (Schaffgotsch) bei 140–180° $HO.BO_3 + BO_3$ (Ebelman und Bouquet) bei 220–270° $HO.BO_3 + 7BO_3$.

Borsäuresulfat. Gleiche Gewichtstheile von Borsäure und Vitriolöl geben eine breiige Masse, die beim Erhitzen klar zerfliesst. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer glasartigen Masse, die zur Vertreibung der überschüssigen Schwefelsäure auf 250—280° erwärmt die Zusammensetzung hat: $5BO_3.2SO_3 + 2$ aq. (J. pr. Chem. 99, 179.)

Ueber die Hydrate der Kieselsäure. Von Dr. V. Merz. — Die geringe Uebereinstimmung der bisherigen Angaben veranlasste den Verf. die Hydrate der Kieselsäure nochmals zu studiren. Folgende Zusammenstellung giebt seine Resultate im Vergleich mit den übrigen bisher dargestellten Hydraten:

$HO.SiO_2$	Ebelmen durch Zersetzung von Kieselsäureäther durch Wasser; Graham durch Verdunsten einer wässrigen Kieselsäurelösung.
$HO.2SiO_2$	lufttrocken — Langlois, Merz.
$HO.3SiO_2$	über Schwefelsäure oder bei 60° getrocknet — Merz.
$HO.4SiO_2$	bei 100° — Merz; über Schwefelsäure — Fuchs.
$HO.8SiO_2$	bei 250—270° — Kobell; Merz.

Der Verf. benutzte Kieselsäure, die beim Einleiten von Fluorsilicium in Wasser sich abschied. Bei bestimmten Temperaturen zwischen 100 und 250° glaubt der Verf. die zwischen den beiden letzten Hydraten liegenden Stufen darstellen zu können. (J. pr. Chem. 99, 177.)

Ueber das Verhalten der Chlorderivate des Benzols zu rauchender Salpetersäure. Von Dr. H. Vohl in Cöln. — Der Beobachtung von Lesimple, dass durch Behandlung von Trichlorbenzol mit kochender rauchender Salpetersäure Trichlornitrobenzol resultire, steht die Angabe von Jungfleisch (d. Z. N. F. 1, 673) entgegen, dass sich das Trichlorbenzol nicht nitriren lasse. Der Verf. hat die Versuche wiederholt und bestätigt Lesimple's Angaben, nur glaubt er, habe Lesimple nicht mit reinen Substanzen gearbeitet. Reines Trichlorbenzol löst sich nur in einem grossen Ueberschuss kochender rauchender Salpetersäure auf und in diesem auch nur langsam. Bei der Einwirkung entwickelt sich Untersalpetersäure und Chlor. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein schwerer ölartiger Körper ab, der rasch krystallinisch erstarrt, durch Wasserzusatz wird aus der Flüssigkeit noch mehr von dieser Substanz gefällt. Aus Alkohol umkrystallisirt bekam der Verf. das Nitroproduct in zolllangen liniendicken gelblichen Nadeln, die noch unter dem Siedepuncte des Wassers schmelzen, sich in Wasser nicht lösen, aber von Aether, Alkohol und Salpetersäure leicht gelöst werden. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_2(NO_4)Cl_3$. Stets bildet sich bei der Reaction etwas Binitrobenzol und ein anderes ölartiges chlorhaltiges nitrirtes Product, das der Verf. noch näher studiren wird. — Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhielt der Verf. wie Lesimple Trichloranilin. — Benzolhexachlorid wurde ebenfalls mit rauchender Salpetersäure gekocht und dadurch eine in grossen Tafeln und Nadeln krystallisirende Substanz erhalten, über welche der Verf. nähere Mittheilungen verspricht. (J. pr. Chem. 99, 371.)

Beiträge zur Kenntniss der Titansäure. Von Dr. V. Merz. — 1. *Darstellung der Titansäure.* Der Verf. modificirte die Methode Wöhler'szur Darstellung von Fluortitankalium aus Rutil in der Art, dass er die Schmelze von 1 Thl. Rutil und 3 Th. kohlensaurem Kali zunächst durch Wasser von Kieselsäure befreit, das rückständige saure Titanat in Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur löst und endlich diese Lösung mit Fluorkalium kocht. Aus heisser Lösung des sich dabei abscheidenden Fluortitankaliums fällt er Titansäure mit Ammoniak. — Sehr gute Resultate erzielte der Verf. auch durch Zersetzung von Titanchlorid mit Wasser. Das Titanchlorid erhielt er durch Erhitzen eines ganz trocknen Gemisches von Rutil und

Kohle in einem Chlorstrome. — Ferner kann man Titansäure rein erhalten, wenn man 1 Thl. Rutil mit 6 Thln. saurem schwefelsaurem Kali zusammenschmilzt, die Schmelze in Wasser löst, die Säure mit Soda abstumpft und schliesslich die Lösung kocht. Enthält die Lösung Eisenoxyd, so fällt das mit nieder, Eisenoxydul aber nicht, man erhält die Titansäure desshalb eisenfrei, wenn man in die siedende Flüssigkeit Schwefelwasserstoff einleitet. — Eine saure Lösung von Titansäure, aus der durch Kochen Titansäure gefällt wird, kann man sich noch bereiten, indem man die mit Wasser ausgezogene Schmelze von Rutil und kohlensaurem Kali in Salzsäure auflöst.

2. *Hydrate der Titansäure.* Die aus saurer Lösung durch überschüssiges Ammoniak gefällte α-Titansäure bildet nach dem Verf. folgende Hydrate: Nachdem die Säure 24 Stunden an der Luft gelegen: $HO.\alpha TiO_2 + 2$ aq. Nachdem sie 4—8 Wochen an der Luft gelegen oder aber 12 Stunden über Schwefelsäure gestanden hat und dann der Luft ausgesetzt war: $HO.\alpha TiO_2 +$ aq. Nach 40stündigem Stehen über Schwefelsäure: $HO.\alpha TiO_2$. Nach sehr langem Stehen über Schwefelsäure oder bei 60° getrocknet: $3(HO.\alpha TiO_2) + \alpha TiO_2$. Bei 100° getrocknet $HO.\alpha TiO_2 + \alpha TiO_2$. Das durch Kochen einer schwefelsauren Lösung abgeschiedene Meta- oder β-Titansäurehydrat zeigte, lange Zeit der Luft ausgesetzt oder 24 Stunden über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung $HO.\beta TiO_2$. Bei 60—70° getrocknet: $HO\beta TiO_2 + \beta TiO_2$. Bei 100°: $HO\beta TiO_2 + 2\beta TiO_2$. Bei 120—130°: $HO.\beta TiO_2 + 3\beta TiO_2$, bei 150—170°: $HO.\beta TiO_2 + 4\beta TiO_2$. Die Metatitansäure verliert aber das Wasser leichter als die gewöhnliche Titansäure.

3. *Verbindungen der Titansäure mit Säuren. Titansäuresulfat*: Reine trockne Titansäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf. Die zuerst leicht gelatinirende Combination hinterlässt beim Eindampfen ein weisses Pulver, das zunächst auf einem porösen Steine an der Luft, nachher bei 180° getrocknet wurde. Beim Glühen geht alle Schwefelsäure und Wasser fort, beim Glühen unter Zusatz von Bleioxyd nur das Wasser. Auf diese Weise fand der Verf. die Zusammensetzung $TiO_2.SO_3$, der Wassergehalt betrug nur $^1/_2$ Proc. Durch anhaltendes Waschen mit Wasser wird alle Schwefelsäure entfernt. — *Titansäurenitrat.* Reine Titansäure in concentrirter Salpetersäure gelöst hinterlässt, über Aetzkalk getrocknet, lebhaft glänzende Blättchen von der Zusammensetzung $5TiO_2.NO_5 + 6$ aq. $= 3HOTiO_2 + HO.NO_5$. Die Salpetersäure wurde bestimmt durch Kochen der Combination mit Aetzbaryt, Fällen des überschüssigen Barythydrats durch Kohlensäure und Abscheidung des nun noch gelösten Baryums als Sulfat. Das Nitrat löst sich leicht in kaltem Wasser. — *Titansäurephosphat.* Durch phosphorsaures Ammoniak wird Titansäure selbst aus stark salzsaurer Lösung fast vollständig gefällt. Wird der gelatinöse Niederschlag gewaschen, bis nur noch Spuren von Phosphorsäure im Filtrat sind und dann getrocknet, so hinterlässt er eine porcellanartige Masse von der Formel: $2TiO_2.PO_5$. Vielleicht ist der zuerst entstandene Niederschlag $TiO_2.PO_5$ und erst durch Waschen wird die Hälfte der PO_5 entzogen.

4. *Verhalten des Titanchlorids gegen Wasser.* Ueber Wasser verwandelt sich Titanchlorid in ein gelbes, dann weisses Pulver, das allmälig vollständig zerfliesst. Ueber Schwefelsäure trocknet die Masse zu einer paraffinartigen Substanz ein, die nach Salzsäure riecht. In kaltem Wasser löst sich die Masse auf, durch Kochen dieser Lösung wird Titansäure abgeschieden. Der Combination kommt wahrscheinlich die Formel zu: $TiCl_2 + 3TiO_2 + 16$ aq. Nach längerem Stehen über Aetzkalk hat sie die Zusammensetzung: $TiCl_2 + 3TiO_2 + 8$ aq. Endlich bei 100° getrocknet entspricht sie der Formel: $TiCl_2 + 11TiO_2 + 12$ aq.

Reine Titansäure wird durch Ferrocyankalium rothbraun gefällt, eine grünliche Fällung deutet auf einen Eisengehalt — Selbst geringe Spuren von Titansäure sind durch Orangefärbung mit Gerbsäure zu erkennen. — Kaliumbichromat fällt aus einer Lösung des Titanoxychlorids gelbe Flocken.

Der Verf. führt schliesslich einen Versuch an, bei dem er Titan aus

Fluortitankalium durch Natrium bei Gegenwart von Zink isolirte. Er erhielt aber, gerade wie Wöhler, bei der Anwendung von Kalium ein grauschwarzes amorphes Pulver, keine Krystalle. (J. pr. Chem. 99, 157.)

Ueber den angeblichen Jodgehalt der Luft und verschiedener Nahrungsmittel. Von Dr. G. Nadler. — Die folgenden Versuche wurden auf Veranlassung der medicinischen Gesellschaft in Zürich unternommen. 1. *Methode der Untersuchung.* Verbrennt man organische, Schwefel und Stickstoff enthaltende Substanzen bei Gegenwart starker Basen, so bilden sich meist Schwefelcyanmetalle. Auf Zusatz von Chlorwasser oder Untersalpetersäure geben diese in Folge der Bildung von Pseudoschwefelcyan eine Farbe, die einer schwachen Jodreation sehr ähnlich ist. Um nun neben Schwefelcyanverbindungen Jod nachzuweisen, macht man dieses am besten mit Eisenchlorid frei. $NaJ + Fe_2Cl_3 = NaCl + 2FeCl + J$. Die auf Jod zu prüfende Flüssigkeit säuert man dazu mit Salzsäure an, versetzt mit einigen Tropfen Eisenchlorid und erwärmt in einem Probiercylinder, dessen Mündung mit Papier bedeckt ist, das Stärkekleister trägt, bis nahe zum Sieden. Noch $^{3}/_{1000}$ Mgr. Jod konnte so gefunden werden (Untersalpetersäure zeigt noch $^{5}/_{1000}$ Mgr. an). — Zur Nachweisung des Jods in Luft wurde dieselbe durch Natronlauge geleitet, das überschüssige Natron mit Kohlensäure neutralisirt und aus der zur Trockne verdampften Masse durch Alkohol alles Jodnatrium und jodsaures Natron ausgezogen. Durch directe Versuche erkannte der Verf. die Löslichkeit des jodsauren Natrons in Weingeist. Durch längeres Durchleiten von Luft durch eine Jodnatrium enthaltende Natronlauge entstand kein jodsaures Salz. — Organische Substanzen tränkte der Verf. mit Natronlauge und verkohlte sie bei einer Temperatur, bei der von Jodnatrium nichts sich verflüchtigen konnte. (Eine hohe Temperatur ist hier sorgfältig zu vermeiden, 1 Mgr. Na J war durch eine etwa eine Viertelstunde wirkende Glühhitze vollständig verjagt.) Aus der verkohlten Masse wurde mit Weingeist das Jodnatrium ausgezogen.

2. *Resultate.* In zwei Versuchen, bei denen der Verf. 4000 und 10,800 Liter Luft durch Natronlauge streichen liess, fand er keine Spur von Jod. Ebenso nicht in 50 Liter Quellwasser und 6, 36, 50 Liter Seewasser. Pflanzen, die im Züricher See gewachsen waren, enthielten keine Spur von Jod. Brod und Milch zeigten sich vollständig jodfrei. Bei der Untersuchung von Hühnereiern fand der Verf. bei 2 Versuchen (50 und 20 Eier) kein Jod, bei einem dritten Versuche (18 Eier) trat eine schwache Jodreaction auf. — In allen Sorten von Leberthran war Jod nachzuweisen. Der Thran wurde mit Natronlauge verseift und die Seife durch Salzsäure zersetzt. Immer enthielt die so abgeschiedene fette Säure Jod, nur eine Sorte von Leberthran gab auch an die salzsaure Lösung Jod ab. Die Spongia usta zeigte einen bedeutenden Jodgehalt (0,0704 0,2564 Proc.) und da das aus frischen Schwämmen dargestellte Spongin ebenfalls Jod enthielt, scheint die Schwammsubstanz Jod als integrirenden Bestandtheil zu enthalten. — Schliesslich gab der Verf. einer Reihe von Thieren und Menschen Jodkalium und untersuchte nachher Milch, Harn, Eier, Schweiss. Immer beobachtete er bald eine Jodreaction, die aber nach kurzer Zeit wieder verschwand, das Jod ging also rasch durch den Körper. In den Eiern war das Jod immer in der vom coagulirten Eiweiss abgepressten Flüssigkeit enthalten, niemals im Eigelb. (J. pr. Chem. 99, 183.)

Untersuchungen über Ilmenium und Aeschynit. Von R. Hermann. — Durch wiederholtes Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Ausziehen der Schmelze mit Wasser wurde die grösste Menge der Titansäure aus dem Aeschynit entfernt, A-Sulfate der Säuren des Ilmeniums blieben ungelöst. Diese wurden mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, aus der Lösung die Säuren durch überschüssige Salzsäure und Ammoniak gefällt, der Niederschlag noch nass in Flusssäure

gelöst und der Lösung endlich auf 1 Atom Ilmenium 1 At. Fluorkalium zugesetzt. Das Filtrat von dem hier abgeschiedenen Kalium-Siliciumfluorid (das Silicium stammte aus der Gangort) wurde zur Krystallisation eingedampft. Zuerst bildeten sich kleine sandartige Krystalle von der Zusammensetzung 3(KFl.TiFl₂ + HO) + (KFl.Jl₂Fl₃ + HO). Zur Analyse wurde die Substanz durch Schwefelsäure zersetzt, die dabei theilweise in Lösung gegangene Titansäure durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit den vorhin nicht gelösten Säuren vereinigt, stark geglüht und in diesem Gemisch Titansäure und ilmenige Säure durch Schmelzen mit saurem schwefligsaurem Kali getrennt. Die aus dem Salz abgeschiedene ilmenige Säure benutzte der Verf. zur Darstellung von Kalium-Ilmenfluorür. Er erhielt diese Combination in perlmutterglänzenden, der Borsäure ähnlichen Blättchen von der Zusammensetzung 2KFl.Jl₂Fl₃ + 2HO. Nachdem die Bildung der sandartigen Krystalle aufgehört hatte, wurde die Lösung stark eingedampft, dann erhielt der Verf. 2 Portionen tafelförmiger Krystalle von der Formel (2KFl.Jl₂Fl₃ + 2HO) + (2KFl.2JlFl₃ + 2HO) und (2KFl.Jl₂Fl₃ + 2HO) + (3KFl.2JlFl₃ + 3HO). Aus der Mutterlauge dieser Verbindungen kamen endlich noch lange prismatische monoklinoëdrische Krystalle von der Formel: 3KFl.2JlFl₃ + 2HFl. Die aus diesen Salzen abgeschiedenen Ilmensäuren zeigten ein spec. Gewicht von 3,74 bis 3,96; das der niobigen Säure ist nach H. Rose und dem Verf. 5,0, nach Marignac 4,5. Die Säuren des Ilmeniums lassen sich nicht scharf von der niobigen Säure dadurch trennen, dass man die B-Sulfate derselben in Salzsäure löst, in der die niobige Säure unlöslich ist. Ilmensäure und ilmenige Säure lösen sich nur theilweise in Salzsäure und besonders wenig, wenn ihre B-Sulfate vorher in Kalium-Ilmenfluoride verwandelt waren. Die beste Methode zur Trennung der Metallsäuren ist die fractionirte Krystallisation ihrer Fluordoppelverbindungen. — Characteristisch ist das Ilmenium vom Niobium verschieden durch das spec. Gewicht. Das des Ilmeniums ist 3,63, das des Niobiums 6,47. — Wenn man niobige Säure mit Salzsäure und Zinn kocht, erhält man eine blaue Lösung, die auch blau bleibt bei dem Filtriren. Die Säuren des Ilmeniums aber geben hier zuerst eine blaue Färbung, die dann sehr rasch braun wird und auch braun gefärbt durchs Filter abläuft. — Aus der Menge der bei der oben angegebenen Zersetzung des Aeschynits erhaltenen Combinationen der Titansäure, der Ilmensäure und ilmenigen Säuren folgert der Verf. für den Aeschynit die Formel: 2R₂O₃.TiO₂ + RO.Jl₂O₃ + RO.JlO₃.

(J. pr. Chem. 99, 279.)

Ueber die Verbindungen der Säuren des Ilmeniums mit Natron und Kali. Von R. Hermann. — Um aus den Säuren des Aeschynits Ilmensäure und ilmenige Säure zu isoliren, kann man entweder die Kalium-Ilmeniumfluorverbindungen der fractionirten Krystallisation unterwerfen (das Fluorür krystallisirt zuerst) oder man schmilzt die Säure mit Kalihydrat zusamen und zieht das ilmenigsaure Kali mit Wasser aus, in dem das ilmensaure Salz unlöslich ist. Durch Schwefelsäure kann man aus allen diesen Combinationen die Säuren abscheiden. — Schmilzt man die so erhaltenen Säuren mit Aetznatron zusammen, löst in Wasser und krystallisirt, so erhält man ilmensaures Natron = 2NaO.3JlO₃ + 13HO und ilmenigsaures Natron NaO.Jl₂O₃ + 8HO; beide krystallisiren in undeutlichen Aggregaten, beide lösen sich beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammon leichter als die entsprechende Combination der Niob- und Tantalsäure. — Das weisse Pulver, welches zurückbleibt, wenn man die Schmelze von Ilmensäure mit Kalihydrat mit Wasser behandelt, ist ilmensaures Kali von der Formel 2NaO.3JlO₃ + 6HO. Das ilmenigsaure Kali wurde aus der concentrirten wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt und zeigte, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung KO.Jl₂O₃ + 5HO.

(J. pr. Chem. 99, 290.)

Zur Elementaranalyse organischer Substanzen. Von Dr. Friedr. Rochleder. — Mit Ausnahme sehr weniger Fälle ist es zweckmässiger, die zu analysirende Verbindung in einem Strome von Kohlensäure oder Wasserstoffgas zu trocknen, als in Berührung mit der Luft. Zu diesem Zwecke bedient man sich der Trockenkasten, wie sie Desaga in Heidelberg nach der Angabe von Bunsen anfertigt: viereckig, von Kupferblech, die Höhe beträgt 6 Zoll, die Tiefe 4 Zoll, die Breite 9 Zoll. Die Vorrichtung zum Anbringen eines Thermostaten und eines Thermometers ist ganz so wie bei den Trockenkasten von Bunsen. An den beiden schmalen Seiten sind zwei Oeffnungen 2½ Zoll ober dem Boden ausgeschnitten und zwei cylinderförmige Ansätze von Kupfer befestigt. Durch diese beiden Röhren wird ein Stück einer ¾ Zoll weiten Glasröhre hindurchgesteckt, die sich der ganzen Länge nach in dem Innern des Kastens horizontal gelagert befindet und links und rechts bis 2 Zoll aus dem Kasten hervorragt. Auf der einen Seite wird die Glasröhre durch einen Pfropf verschlossen, der durchbohrt ist. Das durch die Bohrung gesteckte Glasrohr, durch welches das Gas eintreten soll, ist innerhalb des Pfropfes umgebogen, so dass auch bei einem rascheren Gasstrom keine Substanz aus dem Schiffchen weggeführt werden kann, in dem sie sich während des Trocknens befindet. Auf der zweiten Seite ist die Trockenröhre gleichfalls durch einen durchbohrten Pfropf verschlossen, durch dessen Bohrung ein Glasrohr hindurchgesteckt ist, bestimmt zum Abzug des Gases, welches über die zu trocknende Substanz gestrichen ist. Das über die Substanzen gegangene Gas kann durch eine Chlorcalciumröhre geleitet werden, aus deren Gewichtszunahme man ersehen kann, ob die Substanz noch Wasser verliert u. s. w.

Um einen ganz gleichmässigen, lange andauernden Gasstrom zum Trocknen benützen zu können, entwickelt der Verf. das Kohlensäure- oder Wasserstoffgas aus einem Apparate [1], der aus Gutta-Percha angefertigt ist, einem Material, das durch die Säuren in dem Zustande der Verdünnung, in dem sie angewendet werden, nicht angegriffen wird, nicht zerbrechlich ist, wie Glas, dabei viel specifisch leichter ist als Metall. Der Apparat besteht aus drei Theilen. Das äussere, cylindrische Gefäss aus Gutta-Percha ist 18 Zoll hoch und hat 10 Zoll im Durchmesser, es ist unten mit einem flachen Boden versehen und oben offen. Einen halben Zoll von dem obern Rande entfernt, sind vier Oeffnungen durch die Wand gebohrt, durch welche zwei Stäbe hindurch gesteckt werden können. In dieses Gefäss stellt man das Behältniss, in dem sich die Stücke von Marmor oder Zink befinden, welche zur Entwickelung der Kohlensäure oder des Wasserstoffgases dienen. Beide Materialien werden in grösseren, compacten Stücken angewendet. Dieses Behältniss ist cylindrisch. Das untere Dritttheil des Gefässes ist mit Sand oder Bleischrotten gefüllt und mit einem Deckel von Gutta-Percha geschlossen. Die zwei oberen Drittheile sind leer, dienen zur Aufnahme des Zinks oder des Marmors und die Wand ist siebförmig durchlöchert. Oben ist das Gefäss offen. In das äussere Gefäss wird nun ein zweiter Cylinder von Gutta-Percha, der unten offen ist, oben in der Mitte einen röhrenförmigen Ansatz besitzt und am unteren, freien Rande Ausschnitte hat, hineingestellt. Dieser Cylinder hat eine Weite von 6½ Zoll und eine Höhe von 9½ Zoll. Durch zwei Stäbe, welche durch die vier Oeffnungen des äusseren Cylinders gesteckt werden, wird dieser innere Cylinder in seiner Stellung unverrückt festgehalten. In den röhrenförmigen Ansatz des inneren Cylinders wird ein durchbohrter Pfropf gesteckt, durch dessen Bohrung eine Glasröhre hindurchgeht. Aus dieser tritt Gas, welches im Apparate entwickelt wird, heraus, um durch einen Kautschuckschlauch weiter geleitet und getrocknet zu werden. Durch einen Bunsen'schen Quetschhahn wird der Abzug des Gases regulirt. Der Gebrauch des Apparates ist ohne Weiteres verständlich. Man stellt den Behälter mit Zink oder Marmor in Stücken gefüllt in den äusseren Cylinder, stülpt den inneren Cylinder über das Behältniss in den

1) Nach dem Princip von Döbereiner.

äusseren Cylinder und befestigt ihn durch die beiden Stäbe, die man durch die Oeffnungen des äusseren Cylinders steckt; man steckt den Pfropf mit der durchgehenden Glasröhre, an welchen das Kautschuckrohr mit dem Bunsen'schen Quetschhahn befestigt ist, in die Röhre, welche sich oben in der Mitte des inneren Cylinders befindet und giesst die verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure in den Raum zwischen den beiden Cylindern. Die Säure gelangt durch die Ausschnitte am unteren Rande des inneren Cylinders in dessen Inneres, steigt empor, während die Luft oben durch das Kautschuckrohr entweicht und kommt endlich mit dem Marmor oder Zink in Berührung und entwickelt nun Gas, welches nach und nach die Luft verdrängt, die sich noch im inneren Cylinder befindet. Sobald reines Gas ausströmt, wird der Bunsen'sche Quetschhahn geschlossen. Das Gas drückt im inneren Cylinder die Flüssigkeit hinab, so dass zuletzt der Marmor oder das Zink ausserhalb der Flüssigkeit zu stehen kommt, wodurch die Gasentwicklung aufhört. Durch Oeffnen des Quetschhahnes kann man nun einen beliebig starken Gasstrom erzeugen, der durch 48 Stunden und auch länger bei den angegebenen Dimensionen des Apparates gleichmässig andauert. Man ist so in den Stand gesetzt ohne Zeitverlust tagelang eine Substanz bei einer constanten Temperatur in einem Strome von Kohlensäure oder Wasserstoffgas zu trocknen. — Endlich empfiehlt der Verf. das in vielen Laboratorien gewiss schon erprobte Verfahren, das Verbrennungsrohr beim Erhitzen durch Gasbrenner in eine Rinne von Eisenblech, die mit Magnesia bestreut ist, zu legen. Dadurch wird das Glas gehindert, wenn es erweicht, an die Rinne anzuschmelzen und beim Erkalten zu zerspringen.

(Akd. z. Wien, 54. [1866].)

Ueber die Synthese des Butylens. Von E. T. Chapman. — Da Würtz (s. diese Zeitschr. 1862, 164) bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl Amylen erhielt, war es wahrscheinlich, dass bei Anwendung von Monobromäthylen statt des Jodallyls Butylen entstehen werde. Der Verf. brachte Zinkäthyl in eine tubulirte, von einer Kältemischung umgebene Retorte und liess das Monobromäthylen in Dampfform in dasselbe eintreten, mit der Vorsicht, dass kein Ueberschuss des letzteren angewandt wurde. Es fand Condensation statt und als nachher die Retorte aus der Kältemischung herausgenommen und gelinde erwärmt wurde, entwichen Dämpfe, die sich in einer stark abgekühlten Röhre zu einer Flüssigkeit condensirten, welche kein Brom enthielt, bei 12—14° siedete, bei 0° das spec. Gewicht 0,739 besass und mit Brom ein bei 158—160° siedendes Bromür lieferte. Letzteres gab beim Behandeln mit alkoholischem Kali eine der Zersetzungsgleichung $Є_4H_8Br_2 = Є_4H_7Br + HBr$ entsprechende Menge Bromwasserstoffsäure ab und lieferte ein öliges Liquidum, welches leichter als Wasser war und beim Behandeln mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure Brom abgab. Der Verf. schliesst hieraus, dass die ursprüngliche Flüssigkeit Butylen war, gebildet nach der Gleichung

$$Zn(Є_2H_5)_2 + 2Є_2H_3Br = ZnBr_2 + 2Є_4H_8.$$

(Chem. Soc. J. 5, 28.)

Ueber Chlorschwefelkohlenstoff. Von Walter Noel Hartley. Zu einem Gemisch von einfach- und anderthalb Chlorkohlenstoff ($Є_2Cl_4$ und $Є_2Cl_6$), welches als Verunreinigung etwas Protochlorid ($Є_2Cl_2$) enthielt, wurde eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Kali in Alkohol gesetzt, die Reaction durch gelindes Erwärmen beendigt und darauf das reducirte Chlorid mit Wasser gefällt. Bei der Destillation desselben blieb in der Retorte ein brauner Rückstand, welcher in Alkohol löslich war und sich aus dieser Lösung in braunen Krystallen abschied. Diese wurden durch längeres Kochen mit Alkohol und Thierkohle gereinigt. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung schieden sich schwach gelb gefärbte Krystalle ab,

welche, nach dem Trocknen im Vacuum, die Zusammensetzung $C_2Cl_2S_2$ hatten. Der Verf. nennt diese Verbindung *Chlorsulfoform*. Sie krystallisirt aus Lösungen und bei der Sublimation in feinen Nadeln, besitzt einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch, ist schwierig löslich in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und Terpentinöl, schmilzt nicht unter 250° und sublimirt vor dem Schmelzen. Bei 3 – 4 stündigem Erhitzen mit mässig starker Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren auf 120 – 130° entstehen Schwefelsäure und weisse Krystallschuppen, von denen der Verf. vermuthet, dass sie nach der Formel $C_2Cl_2SO_2$ zusammengesetzt seien. Die Bildung des Chlorsulfoforms lässt sich nicht anders erklären, als durch die Annahme, dass der Schwefel, der durch den Reductionsprozess frei wird, sich im Status nascendi direct mit dem C_2Cl_2 verbinde, denn wenn in dem Gemisch kein C_2Cl_2 enthalten ist, bildet sich die neue Verbindung nicht. (Chem. Soc. J. 5, 33.)

Ueber Benzensäure und Phenose. Von L. Carius. — Hinsichtlich der Phenose und der Bildung von Hexylen aus Benzol verweist Verf. auf seine frühere Mittheilung (diese Zeitschr. N. F. 2,67). — Verf. fand früher (das. 2, 69), dass die Benzensäure niemals fertig gebildet in dem Product $C_6H_9Cl_3O_3$, welches aus Benzol durch Addition von unterchloriger Säure entsteht, enthalten ist, sondern daraus erst durch Barythydrat gebildet wird. Verf. findet jetzt, dass die rohe Chlorverbindung an eine verdünnte, kalte Lösung von kohlensaurem Natron Benzensäure abgiebt. Er zieht daraus den Schluss, die Benzensäure sei ein Oxydationsproduct des Benzols, und hat deshalb aus Benzoësäure dargestelltes, durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge und zweimalige Destillation gereinigtes Benzol mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt. Neben andern Producten erhielt er eine Säure, deren Baryumsalz krystallisirte, keinerlei Garantie für seine Reinheit bot, bei der Analyse 2 Proc. Baryum mehr ergab, als sich für benzensaures Baryum berechnen, und sich im Uebrigen wie benzensaures Baryum verhielt. Verf. kommt durch seine Versuche zu der Ueberzeugung, „dass die bekannten Reactionen keine völlig sichere Entscheidung geben können."

(Ann. Ch. Pharm. 140, 322.)

Vorläufige Mittheilung über Selencyan und Schwefelcyan. Von R. Schneider. — Trägt man trocknes Cyansilber in eine Auflösung von Selenbromür und Schwefelkohlenstoff, so bilden sich nicht unerhebliche Mengen von Selencyan. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt diese Verbindung in farblosen oder gelblich gefärbten atlasglänzenden Blättchen. An feuchter Luft färben sie sich durch ausgeschiedenes Selen roth und entwickeln den Geruch nach Blausäure. Die Analyse führte zu der Formel SeCy. — Auch auf Schwefelchlorür hat der Verf. Cyansilber einwirken lassen und zwar auch in einer Schwefelkohlenstofflösung. Nach der Einwirkung, die unter Erwärmen vor sich geht, ist der Geruch nach Schwefelchlorür verschwunden. Man erhitzt dann das Ganze zum Sieden und filtrirt rasch. Beim Erkalten scheiden sich in grosser Menge dünne farblose Krystallblättchen aus, die einen lebhaften Seidenglanz und einen stechenden, die Augen heftig reizenden Geruch besitzen. Die Analyse entsprach der Formel SCy. Selbst in luftdicht geschlossenen Gefässen zersetzt sich diese Combination unter Gelbfärbung; nachher ist sie nicht mehr vollständig löslich in Schwefelkohlenstoff, sondern hinterlässt, damit behandelt, einen gelben Rückstand, der in concentrirter Schwefelsäure sich leicht löst und vielleicht Pseudoschwefelcyan ist. Nähere Mittheilungen behält sich Verf. vor.

(Pogg. Ann. 129, 634.)

Ueber die Oxalo-hydroxamsäure.

Von Heinrich Lossen.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxaläther entstehen zwei verschiedene Körper, denen die Formel $\Theta_2H_4N_2\Theta_4$ oder ein Vielfaches dieser Formel zukommt:

$$\underset{\text{Oxaläther}}{\Theta_6H_{10}\Theta_4} + \underset{\text{Hydroxylamin}}{2NH_3\Theta} = \Theta_2H_4N_2\Theta_4 + 2\Theta_2H_6\Theta.$$

Beide isomere, resp. polymere Substanzen sind saurer Natur. Ich habe bis jetzt nur eine dieser beiden Säuren näher untersucht, für welche ich den Namen Oxalohydroxaminsäure vorschlage.

Setzt man zu einer heissen alkoholischen Lösung von Hydroxylamin Oxaläther, kocht noch einige Minuten und lässt dann erkalten, so scheidet sich in der Regel eine reichliche Krystallisation von sehr leichten dünnen Blättchen aus. Dieser Körper ist das Hydroxylaminsalz der Oxalohydroxamsäure. Seine Zusammensetzung wurde der Formel

$$\Theta_2H_7N_3\Theta_5 = \Theta_2H_4N_2\Theta_4,NH_3\Theta$$

entsprechend gefunden. Zu seiner Bildung sind demnach auf ein Molecül Oxaläther drei Molecüle Hydroxylamin erforderlich. Nach meinen Versuchen erscheint es mir indessen vortheilhafter, auf ein Molecül Oxaläther mehr als drei Molecüle Hydroxylamin anzuwenden.

Die Oxalohydroxamsäure wird aus ihrem Hydroxylaminsalze durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure erhalten. Dieselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, wird deshalb durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt. Sie bildet mikroskopische Prismen, deren Ende stumpf abgestumpft ist. Bei 105° verpufft die Säure. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab die Formel $\Theta_2H_4N_2\Theta_4$; nach einem weiter unten zu beschreibenden Baryumsalze erscheint es indessen möglich, dass diese Formel verdreifacht $\Theta_6H_{12}N_6\Theta_{12}$ geschrieben werden muss. Ich will zunächst die einfachere Formel beibehalten.

Die Salze der Oxalohydroxamsäure sind sämmtlich in Wasser entweder schwer löslich oder ganz unlöslich. Beim Erhitzen auf 130°, höchstens auf 170—180°, sowie beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure explodiren die Salze mit feuerbeständiger Basis mit grosser Heftigkeit und lautem Knall.

Das bereits erwähnte Hydroxylaminsalz $\Theta_2H_4N_2\Theta_4,NH_3\Theta$ bildet dünne rhomboedrische oder sechsseitige Blättchen, zersetzt sich schon unter 100° langsam und verpufft bei 105°. Die Lösung desselben färbt Papier und die Haut röthlich, die Färbung verschwindet durch stärkere Säuren.

Das Kalium- und Natriumsalz werden erhalten durch Sättigen der Säure mit kohlensauren oder kaustischen Alkalien. Sie sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, können indessen aus kochendem

Wasser umkrystallisirt werden. Unter dem Mikroskope erscheint das Kaliumsalz in warzenförmigen Krystallagregaten, das Natriumsalz in kleinen Täfelchen. Der Metallgehalt wurde den Formeln $C_2H_3N_2O_4K$ und $C_2H_3N_2O_4Na$ entsprechend gefunden. Auch bei Anwendung von überschüssigem Aetzkali entsteht kein Salz mit höherem Kaliumgehalt.

Das Calcium- und Zinksalz wurden durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu einer mit Oxalohydroxamsäure versetzten Chlorcalcium- oder Zinkvitriol-Lösung erhalten. Es sind Anfangs flockige, allmälig körnig-krystallinisch werdende Niederschläge, die ganz unlöslich in Wasser sind. Der Metallgehalt entspricht den Formeln $C_2H_2N_2O_4Ca$ und $C_2H_2N_2O_4Zn$.

Eine Lösung des Hydroxylaminsalzes fällt ferner Kobalt-, Nickel-, Blei-, Silber-, Quecksilber- und Kupfersalze; die drei letzten Niederschläge werden beim Stehen, rascher beim gelinden Erwärmen reducirt.

Das Baryumsalz wurde nach verschiedenen Methoden dargestellt: durch Fällen von Chlorbaryum mit einer Lösung des Hydroxylaminsalzes, durch Zusatz von Barytwasser zu einer Lösung der freien Säure und durch Zusatz einer Lösung der Säure zu essigsaurem Baryum. Dasselbe krystallisirt in mikroskopischen, linsenförmigen Krystallen, ist auch in kochendem Wasser so gut wie unlöslich. Das nach den verschiedenen Methoden dargestellte Salz zeigt einen sehr constanten Baryumgehalt von ca. 43 Proc., welcher weder zu einer Formel $C_2H_2N_2O_4Ba$ noch zu $(C_2H_3N_2O_4)_2Ba$ passt. Eine Formel $C_6H_8N_6O_{12}Ba_2$ dagegen verlangt 43,5 Proc. Baryum, vielleicht lässt sich diese Formel auch schreiben

$$C_2H_2N_2O_4Ba + (C_2H_3N_2O_4)_2Ba.$$

Der Wasserstoffgehalt des Salzes wurde mit dieser Formel sehr genau übereinstimmend, der Stickstoffgehalt wenigstens annähernd stimmend gefunden. Der Kohlenstoff konnte nicht nach der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse ermittelt werden; da das Salz äusserst heftig verpufft, so konnte es nur im Verbrennungsrohr gemischt mit einer grossen Quantität von Kupferoxyd oder chromsauren Blei analysirt werden; selbst bei dieser Vorsicht wurden einige Röhren zerschmettert, immer aber blieb kohlensaures Baryum unzersetzt.

Ich habe versucht in einem mir noch zu Gebote stehenden Rest dieses Baryumsalzes, der sich leider durch einen Baryumgehalt von 45 Proc. als wenig verunreinigt erwies, den Kohlenstoffgehalt auf andere Weise zu bestimmen. Wird nämlich Oxalohydroxamsäure oder ein Salz derselben mit Salpetersäure übergossen, so tritt sofort Zersetzung unter Gasentwicklung ein. In dem entweichenden Gase habe ich Kohlensäure mit Sicherheit nachgewiesen, ob auch Kohlenoxyd auftritt, ist noch nicht ermittelt; die rückständige Flüssigkeit enthält Oxalsäure. Auf Grund dieser Beobachtung wurde eine Portion des Baryumsalzes in der Weise zersetzt, dass sowohl der mit dem gasförmigen Producte entweichende, als der in der rückständigen Oxalsäure enthaltene Kohlenstoff bestimmt werden konnte, die Quantität

des letzteren ergab sich in zwei Versuchen zu 6,74 und 6,84 Proc. Mit den gasförmigen Producten entwichen 4,19 Proc. Die Summe 11,03 entspricht ziemlich der oben angeführten Formel, welche 11,43 verlangt.

Giebt man der Oxalhydroxamsäure die Formel $C_2H_4N_2O_4$, so entspricht die Bildung und Zusammensetzung derselben einem Di-hydroxyl-oxamid: $N_2\begin{cases}C_2O_2\\(OH)_2\\H_2\end{cases}$.

Nimmt man an, dass die in den beiden Hydroxylradicalen enthaltenen Wasserstoffatome durch Metall vertretbar seien, so wäre die Säure zweibasisch, das Hydroxylamin-Kalium- und Natriumsalz wären saure, das Zink- und das Calciumsalz neutrale Salze. Giebt man der Säure die Formel $C_6H_{12}N_6O_{12}$, so sind im Kaliumsalz drei, im Baryumsalz vier und im Zink- und Calciumsalz sechs Wasserstoffatome durch Metall vertreten.

Die Unmöglichkeit, selbst mit überschüssigem Aetzkali ein neutrales Kaliumsalz zu erhalten, sowie die Beobachtung, dass bei Behandlung mit Salpetersäure nicht der ganze Kohlenstoffgehalt, sondern nur ein constant bleibender Theil derselben als Oxalsäure austritt, scheint mir einigermassen gegen die einfache Formel $N_2\begin{cases}C_2O_2\\(OH)_2\\H_2\end{cases}$ zu sprechen.

Aufschluss über diesen Punct ist wohl am ersten zu erwarten durch die Untersuchung der zweiten Säure von der Formel $C_2H_4N_2O_4$, die sich neben der Oxalohydroxamsäure bei der Einwirkung von Oxaläther auf Hydroxylaminlösung bildet. Vorläufig kann ich von dieser Säure nur mittheilen, dass sie weit löslicher ist in Wasser, als die Oxalohydroxamsäure, dass sie sich vorzugsweise zu bilden scheint, wenn überschüssiger Oxaläther angewendet wird, und dass ich dieselbe niemals in Form eines Hydroxylaminsalzes, sondern nur als freie Säure erhalten habe.

Heidelberg, im Febr. 1867.
W. Lossen's Laboratorium.

Vorläufige Notiz über die Einwirkung von Unterchlorigsäurehydrat auf Terpentinöl.

Von C. Gilbert Wheeler.

Eine ziemlich concentrirte Lösung von Unterchlorigsäurehydrat erwärmt sich beim Schütteln mit Terpentinöl und erzeugt eine neue Verbindung, welche als schweres zähflüssiges Oel zu Boden fällt; in der wässerigen Flüssigkeit bleibt ein ebenfalls neues Product gelöst.

Wird das schwere Oel gewaschen, in Aether gelöst, das gelöste Quecksilber durch Schütteln mit Salmiaklösung entfernt, so hinterlässt der Aether nach dem Abdestilliren die neue Verbindung als zähflüssiges Liquidum. Vorläufige Versuche geben der Vermuthung Raum, dass sich 2 Atome des Unterchlorigsäurehydrats dazu addiren, wenn es mit Terpentinöl zusammentrifft. Ich bin soeben damit beschäftigt den Körper und seine Zersetzungsproducte näher zu studiren.

Ueber die Mellithsäure.

Von Ad. Baeyer.

(Ann. Ch. Pharm. 141, 271.)

Gemeinschaftlich mit Scheibler fand Verf., dass die Mellithsäure eine sechsbasische Säure von der Formel $C_{12}H_6O_{12}$ ist. Sie lässt sich betrachten als Benzol, in welchem sechs Wasserstoffatome durch sechs Carboxyl CO_2H ersetzt sind: $C_6(CO_2H)_6$. Mit Kalk erhitzt zerfällt sie vollständig in Kohlensäure und Benzol. Mit Natriumamalgam behandelt nimmt sie sechs Atome Wasserstoff auf und giebt die sechsbasische Säure $C_6H_6(CO_2H)_6$, welche mit Schwefelsäure erhitzt in die vierbasische Säure $C_6H_2(CO_2H)_4$ übergeht. Zu dieser addiren sich wieder 4 Atome Wasserstoff, und die neue Säure $C_6H_6(CO_2H)_4$ verliert beim Erwärmen mit Schwefelsäure von neuem Kohlensäure. So erhält man als letztes Glied der Umwandlung Benzoësäure.

Verf. weist darauf hin, dass ausser den genannten, bis jetzt dargestellten Säuren noch mehrere intermediäre Glieder existiren werden. Da zu deren Darstellung und Untersuchung eine bedeutende Quantität Honigstein erforderlich ist, so richtet Verf. an alle Diejenigen, welche im Besitze dieses Körpers sind, die ergebene Bitte, ihm von demselben etwas zukommen zu lassen.

Ueber einige neue durch Synthese dargestellte Kohlenwasserstoffe.

Von Carl Bigot und Rudolph Fittig.

(Ann. Ch. Pharm. 141, 160.)

1. *Amyl-Benzol* $C_6H_5(C_5H_{11})$. Dieser Kohlenwasserstoff ist schon früher von Fittig und Tollens dargestellt und beschrieben worden. Er siedet genau bei 193°. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom in der Kälte entsteht eine flüssige Monobromverbindung, beim Erwär-

men mit 2 Mol. Brom auf 100° bildet sich neben dieser Verbindung festes *Tribromamyl-Benzol* $C_{11}H_{13}Br_3$, welches in schönen farblosen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, die in heissem Alkohol leicht, in kaltem nur wenig löslich sind, bei 140° schmelzen und wenige Grade über dieser Temperatur sich zersetzen. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure oder einem Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure liefert das Amyl-Benzol nur flüssige Nitroverbindungen.

2. *Amyl-Toluol* $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_5H_{11}\end{cases}$ wurde wie das Amyl-Benzol dargestellt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, dem des Amyl-Benzols ähnlichem Geruche, es siedet constant bei 213°, wird bei — 20° nicht fest und hat bei 9° das spec. Gewicht 0,8643. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in der Kälte in *Dinitroamyltoluol* $C_{12}H_{16}(NO_2)_2$. Diese Verbindung ist ein dickflüssiges, gelbes, durchsichtiges Liquidum, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und nicht ohne Zersetzung destillirbar. Eine feste Trinitroverbindung konnte nicht erhalten werden. — Brom giebt mit dem Kohlenwasserstoffe ebenfalls nur flüssige Verbindungen, durch Erhitzen mit 4 Mol. Brom auf 100° wurde *Tribromamyltoluol* $C_{12}H_{15}Br_3$ erhalten, welches eine sehr dickflüssige, fadenziehende Masse ist, die bei 60° dünnflüssig wird. In sehr vielem heissen Alkohol löst sich die Verbindung, scheidet sich aber beim Erkalten in derselben Form wieder ab. — In rauchender Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff unter Bildung von *Amyltoluolschwefelsäure* $C_{12}H_{18}SO_3$, deren *Baryumsalz* in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist und nicht krystallisirt. Beim freiwilligen Verdunsten hinterlassen die Lösungen eine gummiartige Masse. Das *Kaliumsalz* $C_{12}H_{17}KSO_3$ ist ebenfalls in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und konnte auch nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden. — Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Amyltoluol, wie das Methyl- und Aethyltoluol Terephtalsäure. Daneben entsteht eine beträchtliche Quantität Essigsäure. Es ist dieses eine neue Bestätigung der von Fittig entdeckten Gesetzmässigkeit bei der Oxydation der Benzolkohlenwasserstoffe (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 4).

3. *Amyl-Xylol* $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\C_5H_{11}\end{cases}$. Die Darstellung geschah auf die bekannte Weise. Vom regenerirten Xylol wurde es durch fractionirte Destillation geschieden. Es ist eine farblose, dem Amyl-Toluol sehr ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 232—233° constant siedet und bei 9° das spec. Gewicht 0,8951 hat. Mit rauchender Salpetersäure und einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure liefert es nur dickflüssige, schwer rein zu erhaltende Nitroverbindungen. Mit rauchender Schwefelsäure verbindet es sich zu *Amylxylolschwefelsäure*, deren *Baryum-* und *Kaliumsalz* in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind und nicht krystallisiren. Auch mit Brom konnte keine gut characterisirte Verbindung erhalten werden.

Versuche ein Allyl-Benzol darzustellen oder durch Zersetzung eines Gemisches von Chlorbenzyl und Bromäthyl mit Natrium, das Aethyl ins Methyl des Toluols einzuführen und so ein Propyl-Benzol $\Theta_6H_5[\Theta H_2(\Theta_2H_5)]$ zu erhalten, ergaben nicht das gewünschte Resultat.

Ueber Itaweinsäure, eine Isomere der Citraweinsäure.

Von Dr. Theodor Wilm.

(Ann. Chem. Pharm. 141, 28.)

Itaconsäure wird am besten dargestellt, indem man im Wasserbad getrocknete Citronensäure destillirt, bis das Destillat sich braun färbt und die concentrirte Lösung der resultirenden Citraconsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 120—130° erhitzt. Der Inhalt der Röhren bildet nach dem Erkalten ein dichtgedrängtes Krystallconglomerat von langen feinen Säulen; war wasserhaltige Citronensäure destillirt worden, so krystallisirt die Itaconsäure leicht beim Abdampfen des Röhreninhaltes in stark glänzenden, zu Krusten vereinigten Rhombenoctaedern. — Entgegen den vorhandenen Angaben findet Verf., dass itaconsaures Baryum in Wasser sehr schwer löslich ist.

Wie die isomere Citraconsäure vereinigt die Itaconsäure sich direct mit Unterchlorigsäurehydrat zu einer chlorhaltigen Säure, deren Reindarstellung dem Verf. nicht gelang. Die Salze dieser Säure setzen sich leicht in der Weise um, dass Chlormetall und die chlorfreie Säure $\Theta_5H_8\Theta_6$ entsteht, welche Verf. Itaweinsäure nennt; sie ist isomer mit der von Carius erhaltenen Citraweinsäure (Ann. Ch. Pharm. 126, 204). Zur Darstellung der Itaweinsäure wird eine nach Carius' Methode bereitete, Quecksilberoxychlorid enthaltende, höchstens 1 procentige Lösung von Unterchlorigsäurehydrat unter fortwährendem Bewegen allmälig zu einer auf 0° abgekühlten, vor Licht geschützten Lösung von itaconsaurem Natrium gesetzt, welche höchstens 2 Proc. Salz enthält. Der Geruch nach unterchloriger Säure verschwindet nach 5—10 Minuten, an seine Stelle tritt ein angenehmer, an Chloroform erinnernder Geruch; wenn die Lösung Indigo nicht mehr entfärbt, wird vom Quecksilberoxychlorid abfiltrirt, und das gelöste Quecksilber aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff entfernt. Wird das Filtrat vom Schwefelquecksilber abgedampft, so erhält man eine chlorfreie Säure, indem das zuerst entstandene Additionsproduct sich mit Wasser umsetzt: $\Theta_5H_7Cl\Theta_5 + \Theta H_2 = C_5H_8\Theta_6 + HCl$. Der durch Abdampfen erhaltene, braune Rückstand von Chlornatrium, itaweinsaurem Natrium und Itaweinsäure wird in Wasser gelöst, die ammoniakalisch gemachte Lösung mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag zur Entfernung des Chlornatriums mit wenig Wasser gewaschen, dann

in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zerlegt, aus dem Filtrat vom Schwefelblei die meiste Säure durch Abdampfen, der letzte Rest durch kohlensaures Silber entfernt, etwas gelöstes Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die so erhaltene Flüssigkeit hinterlässt bei vorsichtigem Verdunsten, zuletzt im luftverdünnten Raume die Itaweinsäure. — Vor der Fällung mit Bleizucker kann auch die grösste Menge des Natriumsalzes entfernt werden, indem man die Lösung mit einer der angewandten Menge des itaconsauren Natriums äquivalenten Menge Schwefelsäure eindampft und die freie Itaweinsäure vom schwefelsauren Natrium durch Alkohol trennt.

Die Itaweinsäure ist eine glasige, amorphe, an der Luft zerfliessliche Masse, leicht löslich in Wasser und Alkohol, riecht besonders bei gelindem Erwärmen honigartig, verhindert die Fällung von Eisenoxyd und Kupferoxyd durch Alkali. Bei 100° ist sie mit Wasserdampf nicht unerheblich flüchtig, und zersetzt sich in ganz concentrirter Lösung unter Bildung einer Pyrosäure. — Die vom Verf. dargestellten itaweinsauren Salze leiten sich von der Säure durch Vertretung zweier Wasserstoffatome durch Metall ab. Gut characterisirt ist das Bleisalz; neutralisirt man die Säure mit Ammoniak in der Wärme und versetzt dann mit essigsaurem Blei, so fällt zuerst etwas basisches unlösliches Salz. Das Filtrat von diesem scheidet beim Stehen oder Abdampfen das neutrale Bleisalz in schönen, stark glänzenden monoklinen Tafeln ab, deren scharfe Ecken abgestumpft sind; in Wasser sehr schwer löslich. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab die Formel $\mathrm{C_5H_6O_6Pb}$. Dieses Salz unterscheidet die Itaweinsäure von der Citraweinsäure, deren nicht krystallisirendes Bleisalz bei Zusatz von essigsaurem Blei zu der Säure oder deren neutralen Alkalisalzen sofort gefällt wird. — Kalium- und Natriumsalz krystallisiren nicht. Das Calciumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich beim Eindampfen der mit Kalkwasser neutralisirten Lösung in krystallinischen Massen aus. — Das Baryum-, Zink- und Kupfersalz sind in Wasser leicht löslich, entweder amorph, oder, wie z. B. das aus wässeriger Lösung durch Alkohol gefällte Baryumsalz, pulverig krystallinisch. Das Silbersalz ist ein voluminöser Niederschlag, in Wasser ziemlich lösich, beim Kochen damit sich zersetzend. Analysirt sind das Baryum-, Calcium- und Silbersalz mit Resultaten, welche mit den Formeln $\mathrm{C_5H_6O_6Ba}$, $\mathrm{C_5H_6O_6Ca} + 1\frac{1}{2}$ aq. und $\mathrm{C_5H_6O_6Ag_2}$ annähernd übereinstimmen.

Bei der Destillation der Itaweinsäure entsteht Wasser, Kohlensäure und eine neue ölige Säure. Verf. nennt diese Säure Brenzitatraubensäure und giebt ihr die Formel $\mathrm{C_4H_6O_3}$, nach welcher sie sich aus der Itaweinsäure bildet nach der Gleichung:

$$\mathrm{C_5H_8O_6 = CO_2 + OH_2 + C_4H_6O_3}.$$

Die Brenzitatraubensäure ist ein zähflüssiger Syrup, in Wasser und Alkohol leicht löslich, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destillirend und leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Die Annahme der Formel

$C_4H_6O_3$ stützt sich auf die Analyse eines amorphen Baryumsalzes, bei 100° getrocknet $(C_4H_5O_3)_2Ba + OH_2$, und den Bleigehalt eines amorphen Bleisalzes, welches letztere nach dem Trocknen in Wasser sehr schwer löslich ist, „dennoch aber so sehr hygroscopisch, dass es schwer zu pulvern ist und fast wie Chlorcalcium an der Luft zerfliesst.“

Beiträge zur Kenntniss der zweibasischen Säuren.

Von Adolph Claus.

(Ann. Ch. Pharm. 141, 49.)

Church (Ann. Ch. Pharm. 130, 53) giebt an, die Bernsteinsäure durch nascirenden Wasserstoff zu Butlactinsäure reducirt zu haben. Verf. hat auf eine Lösung von Bernsteinsäure Zink, Zink und Schwefelsäure, Natriumamalgam in alkalischer und in saurer Lösung einwirken lassen, konnte aber in keinem Falle irgend etwas anderes als unveränderte Bernsteinsäure aus dem Product der Einwirkung abscheiden, und hat somit Church's Angabe widerlegt.

Frankland und Duppa (diese Zeitschr. 1864, 278) haben durch Einwirkung von Zink und Jodäthyl auf Oxaläther Leucinsäureäther erhalten. Verf. hat sich vergeblich bemüht, durch Einwirkung von Zink und Jodäthyl auf Bernsteinsäureäther eine Säure aus einer sauerstoffärmeren Reihe darzustellen. Wird 1 Mol. Bernsteinsäureäther mit 2 Mol. Jodäthyl und überschüssigem Zink am aufsteigenden Kühler im Wasserbade erwärmt, so findet Einwirkung statt, und es entsteht unter Entwicklung eines Gases, welches Verf. für Aethyl hält, eine braune Masse von pflasterähnlicher Consistenz und stechendem Geruche, welche in Aether beinahe vollständig löslich ist, an der Luft sich unter Gasentwicklung und Bildung von Zinkoxyd verändert, und mit Wasser sich augenblicklich zersetzt in Wasserstoffgas, Zinkoxydhydrat, Jodzink, basisches Jodzink und Bernsteinsäureäther. Ganz dasselbe Resultat erhielt Verf. sowohl bei Anwendung von 1 Mol., als auch bei Anwendung von 4 Mol. Jodäthyl auf 1 Mol. Bernsteinsäureäther, mit dem einzigen Unterschiede, dass im ersteren Falle weniger, im letzteren mehr Aethyl entwickelt wurde, als bei Anwendung von 2 Mol. Jodäthyl auf 1 Mol. Bernsteinsäureäther. — Sebacinsäure und Sebacinsäureäther verhalten sich der Bernsteinsäure und deren Aether vollkommen analog.

Bezüglich der Art, wie Verf. sich die Bildung von Aethyl bei Anwendung von überschüssigem Jodäthyl zu erklären sucht, sowie bezüglich einer ausführlichen theoretischen Betrachtung, welche Verf. an die im Vorstehenden dargelegten Resultate seiner experimentellen Froschungen anknüpft, verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Ueber das Physostigmin.

Von O. Hesse.

(Ann. Ch. Pharm. 141, 82.)

Verf. ergänzt und berichtigt die früher (Ann. Ch. Pharm. 129, 115) von ihm und Jobst gemachten Angaben über das Gift der Calabarbohne. Zur Darstellung wird das frisch bereitetete alkoholische Extract mit überschüssigem doppeltkohlensaurem Natron versetzt, und der Lösung das Alkaloid durch Schütteln mit Aether entzogen. Durch Behandlung des Aethers mit ganz verdünnter Schwefelsäure erhält man eine kaum gefärbte saure Lösung der Base, während ölige Substanzen und der Riechstoff der Bohne im Aether gelöst bleiben. Nach Entfernung des gelösten Aethers im Exsiccator oder vermittelst der Luftpumpe wird die saure Lösung von den letzten Resten fetter Substanzen durch Filtration durch ein genässtes Filter befreit, dann wieder mit doppeltkohlensaurem Natron gefällt und mit Aether geschüttelt. Bildet das beim Verdunsten des Aethers bleibende Alkaloid mit verdünnter Essigsäure keine farblose Lösung, so muss es zur Reinigung nochmals gelöst und gefällt werden.

Das Physostigmin bleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als farbloser Firniss, der im Exsiccator zu einer spröden Masse austrocknet. Bei 40° ist es zähflüssig und lässt sich leicht in Fäden ausziehen, die beim Erkalten leicht brechen, bei 45° vollkommen flüssig. Bei 100° verändert es sich, besonders in feuchtem Zustande, nach kurzer Zeit, indem in der Schmelze rothe Streifen auftreten, und liefert dann mit Säuren rothe Lösungen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, weniger leicht in kaltem Wasser, reagirt stark basisch und neutralisirt die Säuren vollständig. Die Base, wie ihre Salze sind geschmacklos; letztere sind löslich, selbst das kohlensaure, welches entsteht, wenn man die Base in Wasser vertheilt und Kohlensäure einleitet. Bei gelindem Erwärmen scheidet diese Lösung die Base in Oeltröpfchen ab, bei längerem Erhitzen färbt sie sich roth und hinterlässt beim Verdampfen einen amorphen, kirschrothen, theilweise veränderten Rückstand. Die Lösungen des schwefelsauren, salzsauren, essigsauren Salzes färben sich sehr bald roth, selbst die wässrige Lösung, wenn sie bei Zimmertemperatur der Luft ausgesetzt ist. Noch leichter färben sich Alkali enthaltende Lösungen; das Alkaloid wird aus seiner Lösung in Essigsäure durch doppeltkohlensaures Natron in Oeltröpfchen abgeschieden; die Lösung färbt sich nach einigen Stunden roth. Fällt man dagegen mit Soda, so tritt diese Färbung nach wenigen Minuten, mit Ammoniak fast augenblicklich ein. Mit der Färbung ist Oxydation verbunden; Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unterschwefligsaures Natron, auch Thierkohle entfärben die rothen Lösungen, wenn die Zersetzung nicht zu weit vorgeschritten war. Aether löst das veränderte Alkaloid

nebst grösseren oder geringeren Mengen des Zersetzungsproductes; er liefert dann beim Schütteln mit Schwefelsäure eine blaue Sulfatlösung, wenn die Zersetzung nur unbedeutend, dagegen eine rothe, wenn dieselbe bedeutender war. Durch Chlorkalk wird das Alkaloid anfangs intensiv geröthet, dann gebleicht. Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure lösen das Alkaloid mit gelber Farbe, die Lösung in Schwefelsäure wird bald olivengrün.

Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Base wurde der Formel $C_{15}H_{21}N_3O_2$ entsprechend gefunden. Kaliumquecksilberjodid fällt die Physostigminsalze weiss, der Niederschlag ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und in Alkohol, kann aus letzterem in kleinen concentrisch gruppirten Prismen erhalten werden, deren Jod- und Quecksilbergehalt der Formel $C_{15}H_{21}N_3O_2HJ,J_2$ entsprechen.

Entgegen seiner früheren Angabe findet Verf. jetzt, dass das salzsaure Physostigmin durch Platinchlorid nicht gefällt, sondern verändert wird. — Verf. erinnert noch an die Angaben Vée's, welcher das Alkaloid in Krystallen, die bei 69° schmelzen, erhalten haben will, dasselbe übrigens Eserin nennt, von éséré, wie die Neger von Alt-Calabar die Bohne bezeichnen sollen. (Vergl. Jahresber. 1865, 456.)

Fleischmilchsäure im Harn bei Phosphorvergiftung.

Von Otto Schultzen.

Der Harn von mit Phosphor vergifteten Menschen und Thieren enthält constant grosse Mengen von Fleischmilchsäure, bis zu 10 Grm. und darüber, wenn die Vergiftung einen gewissen Grad erreicht hat, d. h. wenn deutliche Gelbfärbung der Haut, Gallenfarbstoffreaction und Eiweissgehalt des Harns constatirt werden kann. Man gewinnt die Säure in folgender Weise: Der Harn wird im Wasserbade zur Syrupsconsistenz gebracht, mit starkem Weingeist angerührt und erwärmt. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen giesst man die klare, dunkelbraun gefärbte Weingeistlösung ab und verdunstet dieselbe, fügt verdünnte Schwefelsäure in hinlänglicher Menge hinzu und schüttelt wiederholt mit Aether, welcher bei Abdestilliren die Säure in unreinem Zustande hinterlässt. Man löst in Wasser und fällt mit einigen Tropfen basisch essigsauren Bleis, welches fast alle verunreinigten Materien niederschlägt. Aus dem Filtrat entfernt man das Blei durch Schwefelwasserstoff, verdunstet und erwärmt längere Zeit im Wasserbade zur Entfernung der Essigsäure. Die Fleischmilchsäure hinterbleibt als schwach gelblich gefärbter Syrup.

Es wurde das Zinksalz, das Kupfersalz und das Kalksalz dargestellt und analysirt. Die Analysen führten zu den Formeln:

$(C_3H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$[1])
$2[(C_3H_5O_3)_2Cu] + 3H_2O$
$(C_3H_5O_3)_2Ca + 4H_2O$.

Die Resultate der Analysen, sowie die Krystallform und Löslichkeit der Salze sichern die Identität der gefundenen Säure mit Fleischmilchsäure.

Berlin, 2. März 1867.

Ueber die Absorption und dialytische Trennung der Gase durch Colloidscheidewände.

Von Thomas Graham.

(Phil. Transact. 1866 durch Pogg. Ann. 129, 549.)

I. *Wirkung einer Scheidewand von Kautschuck.* Schon vor längerer Zeit hat Mitchell und nach ihm Draper die Beobachtung gemacht, dass Gase durch eine Kautschuckhaut absorbirt werden und dieselbe durchdringen können. Beide hatten jedoch nicht beachtet, dass Gase bei ihrer Absorption durch Colloïdschichten flüssig werden und dass ihr Durchgang durch solche Körper dann nur durch die Thätigkeit der Flüssigkeits-, nicht aber der Gas-Diffusion bewirkt wird. Mitchell gab an, dass Kautschuck, wenn er Kohlensäure absorbire, sein Volum vergrössere. Der Verf. beobachtete dagegen, dass eine nicht galvanisirte Kautschuckplatte von 50 Grm. Gewicht und 0,6 Mm. Dicke bei 15° in 24 Stunden 0,78 ihres Volumens (0,7 in der ersten Stunde) an Kohlensäure absorbire ohne dass ihr Volumen irgend wie verändert wurde. — Die Diffusionsbeobachtungen machte Graham mit einem Glasrohre von 1 M. Länge und 22 Mm. Durchmesser; die eine Seite dieses Rohres war offen, die andere aber durch eine Gypsplatte geschlossen, die als Stütze der darüber gespannten Kautschuckhaut diente. Der Gyps ist so porös, dass er ohne Einfluss auf Gasströmungen ist. Die Röhre wurde mit Quecksilber gefüllt und durch Umkehren in ihr eine Torricelli'sche Leere erzeugt, in welche das Gas eindringen und das Quecksilber in der Röhre herunterdrücken konnten. Durch eine über der Kautschuckplatte befestigte Kautschuckklappe mit Zu- und Ableitungsöffnung leitete der Verf. die zu absorbirenden Gase zu der Colloïdschicht. Dabei machte er folgende Beobachtungen: Bei gleicher Zeit durchdringt

Stickstoff	Kautschuck	mit der	Geschwindigkeit	=	1
Kohlenoxyd	„	„	„	=	1,113
Luft	„	„	„	=	1,149
Sumpfgas	„	„	„	=	2,148
Sauerstoff	„	„	„	=	2,556
Wasserstoff	„	„	„	=	5,500
Kohlensäure	„	„	„	=	13,585

---

1) C = 12; O = 16; Ca = 40; Cu = 63,4; Zn = 65.

Hierbei nimmt der Verf. an, dass die Gase vom Kautschuck wie von anderen Kohlenwasserstoffen aufgelöst und dann in das Vacuum verdampft werden. Statt des Vacuums kann auf der einen Seite des Kautschucks auch ein anderes Gas sich befinden. — Die Diffusionserscheinungen der Gase durch Kautschuck lassen sich noch auf andere Weise beobachten, man kann z. B. einen kleinen Kautschuckballon mit einem Gase anfüllen und dann die Veränderung des Durchmessers dieses aufgeblähten Ballons beobachten; oder man füllt das oben beschriebene Instrument mit einem Gase an und beobachtet die Aenderungen im Quecksilberstande bis schliesslich das Gas im Innern durch atmosphärische Luft ersetzt ist. — Durch Erwärmen wird Kautschuck weich, es hat dann noch mehr die Eigenschaften der flüssigen Kohlenwasserstoffe und lässt die Gase rascher durch. Bei 4° liess Kautschuck in der Minute 0,56 Cc. Luft durch, bei 14° — 2,25 Cc., bei 60° — 6,63 Cc. (die Volumina auf 760 Mm. und 20° C. berechnet). Absorbirt so das Kautschuck Gase in der Wärme, wird dann abgekühlt und der Luft ausgesetzt, so lässt es die Gase langsamer austreten, als wenn es gleich weich der Luft exponirt wird. Besonders wichtig ist die Absorption des Sauerstoffs durch Kautschuck. Lässt man Kautschuck bei gewöhnlicher Temperatur über Quecksilber auf Sauerstoff wirken und bringt es nachher in ein Vacuum, so giebt es 6,82 Proc. seines Volumens an Sauerstoff aus, mithin ist Sauerstoff im Kautschuck doppelt so löslich, als im Wasser. — Wasserstoff wird kaum absorbirt von Kautschuck.

Diese Verhältnisse benutzte der Verf. zur dialytischen Trennung des Sauerstoffs von der atmosphärischen Luft. Zunächst füllte er einen Kautschuckballon mit Wasserstoffgas und liess die Luft darauf wirken. Der Ballon nahm an Volum ab. Nach 3 Stunden enthielt er ein Gemisch von 8,98 Proc. Sauerstoff, 12,60 Proc. Stickstoff und 78,72 Proc. Wasserstoff, mithin Stickstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss 58,4 Stickstoff: 41,60 Sauerstoff. Lässt man den Ballon länger der Luft ausgesetzt, so nimmt der Wasserstoffgehalt immer ab und zuletzt ist der Ballon mit Luft gefüllt, nie ist der Sauerstoffgehalt des ganzen Balloninhaltes grösser als 21 Proc. Wendet man statt des Wasserstoffs Kohlensäure an, unterbricht die Wirkung der Luft nach 4 Stunden und absorbirt dann den Rest der Kohlensäure durch Kalilauge, so bleibt ein Gasgemisch von 37,1 Proc. Sauerstoff auf 62,9 Proc. Stickstoff, ein Gas, welches einen glimmenden Span entflammt. Bei längerer Einwirkung der Luft nimmt auch hier der Sauerstoffgehalt des Balloninhaltes ab, bis er schliesslich wieder etwa 21 Proc. beträgt. — Das beste Resultat erzielt man bei der dialytischen Trennung des Sauerstoffs von der Luft durch Anwendung eines Vacuums. In eine 48 Zoll lange und 22 Mm. weite Diffusiometerröhre traten in 21 Stunden bei etwa 24° 3,48 Cc. Gas ein aus der Atmosphäre und dieses Gas enthielt 42,3 Proc. Sauerstoff.

Zur dialytischen Darstellung einer grösseren Menge dieses sauerstoffreichen Gases bedient sich der Verf. des pneumatischen Instru-

mentes von Sprengel. Dasselbe besteht aus einem senkrecht aufgestellten, etwa 2,5 Mm. weiten Rohr, durch welches man aus einem Trichter Quecksilber niederfallen lassen kann. Das fallende Quecksilber saugt durch ein angebrachtes Zweigrohr Luft aus dem Behälter, in dem man das Vacuum herstellen will, und, nachdem dieses hergestellt ist, die durch die Wände des Kautschuckbehälters eindringende sauerstoffreiche Luft. Biegt man das untere, in Quecksilber tauchende Ende des Rohres um, so kann man leicht das vom Quecksilber heruntergesogene Gas auffangen. Als Kautschuckbehälter wandte der Verf. ein Luftkissen (Kautschuck zwischen Kattun), vulkanisirte Kautschuckröhren, dünne Kautschuckballons, Seidenzeug, das mit Kautschuck bestrichen und schwach vulcanisirt war und endlich eine Kautschuckplatte von 1 Mm. Dicke an. Schliesslich versuchte er auch Guttapercha zu verwenden. Bei Anwendung von Kautschuck erhielt er immer ein Gas, das ungefähr 41—42 Proc. Sauerstoff enthielt und das einen glimmenden Span entflammte. Bei gleicher Oberfläche lieferten aber die verschiedenen Kautschuckwände in gleicher Zeit sehr verschiedene Mengen dieses Gases. Die grösste Menge erhielt der Verf. bei Anwendung von dünnen Kautschuckballons (1 Quadratmeter Fläche in 1 Minute 14—16,9 Cc.) und des gefirnissten Seidenzeuges (2 Cc.); am geringsten war die Diffusion durch die Kautschuckplatte (0,32 Cc.) und die Kautschuckröhren (0,14 Cc.)[1]) — (Guttapercha liess ein Gas durch, das vollständig die Zusammensetzung der Luft besass, dieses Material ist hier also nicht anzuwenden). — Der Verf. glaubt, dass die auf oben beschriebene Weise erhaltene sauerstoffreiche Luft practisch zu verwerthen sei.

II. *Wirkung metallischer Scheidewände in der Rothglühhitze.* Deville und Troost haben die Beobachtung gemacht, dass Wasserstoff durch heftig glühendes *Platin* durchzudringen vermag. Der Verf. glaubt dafür dieselbe Ursache annehmen zu können, als für den Durchgang der Gase durch Kautschuck, auch hier nimmt er trotz der hohen Temperatur eine vorübergehende Verflüssigung der Gase an. Für möglich hält er aber auch die Hypothese von Deville, nach der die Metalle durch hohe Temperatur eine besondere Porösität erlangen sollen durch Auseinanderrücken der Molecüle; diese moleculare Porösität würde besonders erklären, warum der Durchgang der Gase durch die Metalle erst bei hoher Temperatur eintritt. — Mit Hülfe des Sprengel'schen Apparates stellte der Verf. in einer Platinröhre ein Vacuum her, umgab die Platinröhre mit einer Porcellanröhre und füllte den ringförmigen Raum zwischen beiden Röhren mit verschiedenen Gasen an. In der Kälte blieb das Vacuum erhalten, beim Erhitzen des Platinrohrs bis zur hellen Rothgluth traten aber Gase durch das Platin in das Vacuum. Vor allen war der Wasserstoff ausgezeichnet. In einer

1) Bei dem sehr langsamen Eindringen des Gases durch ein dickes Kautschuckrohr fürchtet der Verf. den Einfluss einer geringen Gasdiffusion. Diese wurde unter solchen Verhältnissen von Aronstein und Sirks beobachtet. Siehe diese Zeitschr. N. F. 2, 260. Bb.

Stunde drangen durch die Platinröhre (0,812 M. lang, 1,1 Mm. dick, 12 Mm. innere Weite), von der nur 200 Mm. glühten, 211 Cc. Wasserstoff ein, dagegen unter sonst gleichen Verhältnissen noch nicht 0,2 Cc. von Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Salzsäure, Wasserdampf, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas, ölbildendes Gas, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. — Auch den Versuch von Deville und Troost, dass Wasserstoff aus einer glühenden Platinröhre entweicht, wiederholte der Verf. und fand, dass in einer Stunde von den 113,1 Cc. Wasserstoff, welches ein Platinrohr fasste, nur 3,56 Cc. übrig blieben, dass also fast ein Vacuum entstanden war. Diese 3,56 Cc. bestanden merkwürdiger Weise aus 3,22 Cc. Stickstoff und 0,34 Cc. Wasserstoff. Woher der Stickstoff stammte, vermag der Verf. nicht anzugeben, aber er glaubt nicht, dass das Wasserstoffgas von vorn herein diese Verunreinigung enthalten habe. Vielleicht bildet der in der Platinscheidewand verdichtete Wasserstoff ein Ueberführungsmittel für den Stickstoff, der ja allein nicht durch Platin zu dringen vermag. — Wenn die Erklärung, welche der Verf. für das Durchdringen des Wasserstoffs durch Platin giebt, richtig ist, so muss Platin im Stande sein bei hoher Temperatur Wasserstoffgas zu absorbiren. In der That hat Graham das auch beobachtet. Platinstücke wurden in einer innen und aussen glasirten Porcellanröhre in einer Wasserstoffatmosphäre rothglühend gemacht, dann im Wasserstoffstrom erkalten gelassen und endlich das Wasserstoffgas aus der Röhre durch Stickgas verdrängt. Die erkaltete Röhre wurde dann mit dem Sprengel'schen Apparate ausgepumpt; dabei trat kein Wasserstoff auf. Sobald nun aber die Röhre erhitzt wurde, gab das Platin Wasserstoffgas ab. Geschmiedetes, nicht geschmolzenes Platin absorbirt am meisten Wasserstoff (1 Vol. Platin 2—5,5 Vol. Wasserstoff), weniger der poröse Platinschwamm (1 Vol. bis 1,48 Vol. Wasserstoff) am wenigsten aber geschmolzenes Platin (1 Vol. Platin 0,171—0,207 Vol. Wasserstoff). Durch Vergrösserung der Oberfläche von derselben Menge Platin wird die Absorption nicht vermehrt.

Im höchsten Grade ausgezeichnet durch seine absorbirende Kraft ist das *Palladium*. Eine Volum Palladiumfolie absorbirte bei 245° 526 Vol. Wasserstoff, bei 90—97° sogar 643 Vol., ja bei gewöhnlicher Temperatur (19°) wurden schon 376 Vol. Wasserstoff aufgenommen von 1 Vol. Palladium. Das bei niedriger Temperatur absorbirte Gas wurde auch bei niederer Temperatur theilweise an ein Vacuum abgegeben, erst bei 200° entweicht aber die grösste Menge des aufgenommenen Wasserstoffs. Die Menge des absorbirten Wasserstoffs konnte direct gewogen werden. Das absorbirte Gas ist von grosser chemischer Wirkung, es desoxydirt Eisenoxydsalze, verbindet sich direct mit Chlor u. s. w. Sauerstoff und Stickstoff werden von Palladium nicht absorbirt. Eine Legirung von 5 Thl. Palladium auf 3 Thl. Silber absorbirte auch, aber in geringerem Maassstabe, Wasserstoffgas. Eine Röhre von Palladium zeigte ganz die Erscheinungen wie die oben beschriebene Platinröhre, nur in erhöhtem Maassstabe.

Bei niedriger Temperatur war sie undurchdringlich für Wasserstoff, erst bei 240° begann der Durchgang und dieser steigerte sich allmälig bis bei beginnender Rothgluth in der Minute durch eine Fläche von 1 Quadratmeter 423 Cc. Wasserstoff durchdrangen (die Röhrenwand war 1 Mm. dick).

Osmium-Iridium absorbirt das Wasserstoffgas gar nicht. *Kupfer*, porös wie es aus Oxyd reducirt wird, absorbirt auf 1 Vol. Metall 0,6 Vol. Wasserstoff; in Drahtform 0,306 Vol. *Gold* hat die Eigenthümlichkeit aus den Feuergasen bei seiner Abscheidung Gase aufzunehmen und diese selbst Monate lang festzuhalten. Die Menge dieser Gase beträgt auf 1 Vol. Metall bis zu 2,12 Vol. Gas. Das durch Glühen im Vacuum von diesen Gasen befreite Gold nahm (in Form eines Regulus geglüht) Wasserstoff, Luft, Kohlenoxyd und Kohlensäure auf, aber immer nur in geringer Menge. So z. B. 1 Vol. Gold höchstens 0,48 Vol. Wasserstoff oder 0,2 Vol. Luft u. s. w. *Silber* nimmt in besonders grosser Menge Sauerstoff auf. 1 Vol. Silberdraht oder aus Chlorsilber reducirtes Metall nahm bei Dunkelrothgluth 0,545 —0,745 Vol. Sauerstoff auf, in Schwammform aber, aus Oxyd reducirt, bis zu 8,05 Vol. Sauerstoff. Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd werden vom Silber nicht in nennenswerther Menge aufgenommen.

Eisen enthält von seiner Darstellung her immer mehr oder weniger Gase, 1 Vol. Eisen kann bis zu 12,55 Vol. Gase enthalten, die erst bei Rothgluth allmälig (7 Stunden) an ein Vacuum abgegeben werden. Das von diesem Gase befreite Eisen vermag auf 1 Vol. Metall 0,46 Vol. Wasserstoff aufzunehmen, besonders ist es aber befähigt Kohlenoxyd zu absorbiren. 1 Vol. Eisen absorbirt in der Rothgluth 4,15 Vol. Kohlenoxyd und hält dieses Gas nach dem Abkühlen lange Zeit fest. Der Verf. glaubt, dass dieses Verhalten von Wichtigkeit ist bei der Stahlbildung. Bei niedriger Rothgluth wird Kohlenoxyd aufgenommen, bei sehr hoher Temperatur wird es zersetzt und dann Kohlenstoff im Eisen abgeschieden. Durch öfteren Wechsel in der Temperatur, wie er bei dem langen Cämentationsprocesse vorkommt, glaubt der Verf. wird Eisen in Stahl übergeführt. Auf diese Weise ginge die Stahlbildunng durch die ganze Masse vor sich, nicht nur an der Oberfläche, wie Marguerite annahm.

Vorläufige Mittheilung über die Darstellung des Bichlorsulfobenzids.

Von Robert Otto.

Bichlorsulfobenzid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_6H_4Cl \end{matrix}\right\} SO_2$,[1]) dessen Darstellung nach der von Gericke angegebenen Methode bekanntlich nicht gelang, (vergl. diese Zeitschr. N. F. 1, 428. 2, 580), erhält man mit Leichtigkeit

1) C = 12; O = 16; S = 32.

durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Monochlorbenzol (Siedep. 134—136°) neben Sulfochlorbenzolsäure. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich in heissem Weingeist und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen langen Nadeln, die bei 140—141° schmelzen. Näheres über diese Verbindung hoffe ich demnächst mittheilen zu können.

Ueber Chlorbenzolschwefelsäure und einige Derivate derselben.

Von Robert Otto.

Durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf benzol- und toluolschweflige Säure bilden sich, wie ich früher gezeigt habe (vergl. diese Zeitschr. N. F. 2, 599 u. 655), *keine* gechlorte oder gebromte Säuren; wider Erwarten sucht das Chlor, resp. Brom einen ganz andern Ort auf, indem es den durch Metalle vertretbaren sogenannten typischen Wasserstoff substituirt, entstehen die Chlorüre, resp. Bromüre der Benzol- oder Toluolschwefelsäure[1]). Die folgenden Formeln mögen die Verhältnisse veranschaulichen.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5SO\\H\end{matrix}\right\}O + 2Cl = \left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO\\H\end{matrix}\right\}O + HCl$$

Benzolschweflige Säure. Chlorbenzolschweflige Säure.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5SO\\H\end{matrix}\right\}O + 2Cl = \left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + HCl$$

Chlorür der Benzolschwefelsäure.

Es war nun zu versuchen, ob die Darstellung von Chlorsubstituten nicht auf einem anderen Wege möglich sei. Da durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Chlorüre der Benzolschwefelsäure und ihrer Homologen bekanntlich benzolschweflige Säure und die Homologen entstehen, so war zu erwarten, dass die gechlorten Chlorüre, auf gleiche Weise behandelt, die gechlorten schwefligen Säuren liefern würden, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + 2NaCl = \left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO\\Na\end{matrix}\right\}O + NaCl$$

Sulfochlorbenzolchlorür. Chlorbenzolschwefligsaures Natrium.

---

1) Bekanntlich steht die benzolschweflige Säure in demselben Verhältnisse zu der Benzolschwefelsäure, wie der Benzaldehyd zu der Benzoësäure; als einen Aldehyd kann man sie allerdings nicht ansehen, sie ist mit dem noch nicht entdeckten wirklichen Aldehyd, dessen Formel wir im Gegensatze zu der der Säure, $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO\\H\end{matrix}\right\}O$, *so* schreiben könnten: $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\H\end{matrix}\right\}$, nur isomer. In ihrem Verhalten gegen Chlor gleicht sie jedoch dem Benzaldehyd; denn dieser wird dadurch bekanntlich in analoger Weise in das Chlorür der Benzoësäure übergeführt.

Von meinen Arbeiten über Sulfobenzid im Besitze einer Quantität reinen Chlorbenzols habe ich mit diesem die Versuche angestellt; dieselben haben die Richtigkeit meiner Voraussetzung bestätigt.

Die Untersuchung habe ich gemeinschaftlich mit Herrn Stud. Brunner von hier ausgeführt.

Sulfochlorbenzolsäure. — *Darstellung.* Die Sulfochlorbenzolsäure lässt sich mit Leichtigkeit durch Auflösen von Chlorbenzol in Nordhäuser Schwefelsäure darstellen. Man tröpfelt reines, bei 134—138° siedendes Chlorbenzol nach und nach zu beiläufig dem doppelten Volumen in einem geräumigen Gefässe befindlicher Schwefelsäure, das Gemisch erwärmt sich ziemlich stark; man befördert die Lösung durch häufiges Schütteln; dann verdünnt man die nur ganz schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit mit Wasser, sättigt in der Wärme mit kohlensaurem Blei und dampft das Filtrat vom schwefelsauren Blei ein; dieses liefert bis auf den letzten Tropfen reines sulfochlorbenzolsaures Blei oder man leitet direct Schwefelwasserstoff ein, filtrirt vom Schwefelblei und dampft die Lösung der freien Sulfochlorbenzolsäure anfangs über freiem Feuer, schliesslich im Wasserbade ein. Als Nebenproduct erhält man die Säure bei Darstellung von Bichlorsulfobenzid durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Chlorbenzol (vergl. d. vorige Mittheilung).

Eigenschaften. Die reine Sulfochlorbenzolsäure bildet lange, weisse, asbestähnliche Nadeln, die an der Luft zu einem farblosen, stark sauer reagirenden Syrup zerfliessen, im Wasserbade schmelzen, in Wasser und Alkohol leicht, nicht in Aether und Benzol löslich sind.

Die Säure ist einbasisch, ihre Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\SO_2\\H\end{matrix}\right\}O$.

Salze. Sie wurden durch Neutralisation der Säure mit den resp. Oxyden, Oxydhydraten oder kohlensauren Salzen dargestellt. Sie sind in Wasser löslich, schwieriger in Weingeist und können über 200° ohne Zersetzung erhitzt werden.

Natriumsalz, $3\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\Na\end{matrix}\right\}O\right),2H_2O$. In Wasser leicht löslich, fast unlöslich in kaltem absoluten Weingeist; aus heissem krystallisirt es in kleinen weissen 4seitigen rhombischen Blättchen.

Kaliumsalz gleicht dem Natriumsalze; das aus absolutem Weingeist erhaltene ist wasserfrei.

Calciumsalz, $4\left(\left.\begin{matrix}(C_6H_4ClSO_2)_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2\right),5H_2O$, kleine weisse glänzende Nadeln oder Blättchen.

Baryumsalz, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4ClSO_2)_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2,H_2O$, kleine weisse 4seitige rhombische Blättchen.

Bleisalz, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4ClSO_2)_2\\Pb\end{matrix}\right\}O_2,H_2O$, feine seidenglänzende rhombische Täfelchen, meist concentrisch um einen Punct gruppirt.

Kupfersalz. Das wasserhaltige bildet kleine blaugrüne, in Wasser leicht lösliche, glänzende Nadeln, die in trocknem Zustande leicht verwittern, dabei heller werden; das wasserfreie Salz ist weiss. Das über Schwefelsäure getrocknete war nach der Formel $3\left(\begin{matrix}(C_6H_4ClSO_2)_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2\Big)$, $5H_2O$ zusammengesetzt.

Der *Aethyläther* der Säure konnte durch Kochen der freien Säure mit salzsäurehaltigem Weingeist nicht erhalten werden; er bildet sich leicht durch Zusammenbringen des Chlorürs der Säure mit Alkohol. Farblose, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, von eigenthümlichen, angenehmen, dem des Sulfotoluolsäureäthyläthers ähnlichen, aber ungleich schwächerem Geruche, schwerer als Wasser, darin unlöslich, löslich in Weingeist und Aether.

Chlorür der Sulfochlorbenzolsäure. — Darstellung. Gleiche Molecüle sulfochlorbenzolsauren Natriums und PCl_5 wirken heftig auf einander ein. Nachdem die Reaction beendigt ist, giesst man das Product in Wasser, wäscht das dabei sich abscheidende, bald krystallinisch erstarrende Chlorür zur Entfernung von Salzsäure u. s. w. mit Wasser und krystallisirt es aus *alkoholfreiem* Aether um.

Eigenschaften. Es hat die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ und bildet prachtvolle, wohlausgebildete, solide, wasserhelle, 4 seitige, gestreifte, rhombische Tafeln oder Säulen, oft von beträchtlichen Dimensionen. Löslich in Aether, Benzol und Weingeist, in letzterem unter Bildung des Aethers, unlöslich in Wasser. Der Geruch gleicht dem des Sulfotoluolchlorürs ungemein. Schmelzpunct 50—51°. Beim Kochen mit Kali entsteht Chlorkalium und wird sulfochlorbenzolsaures Salz regenerirt; rauchende Salpetersäure löst das Chlorür erst beim Erwärmen auf, Wasserzusatz scheidet es wieder unverändert ab; erwärmt man mehrere Stunden, so findet Bildung von Nitrosulfochlorbenzolsäure statt.

Sulfochlorbenzolamid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, durch Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf das Chlorür gewonnen, ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich in vielem heissem, leicht in Weingeist und Aether. Das aus Wasser krystallisirte bildet kleine weisse, dem Bittersalze gleichende Nadeln; aus verdünnter Lösung krystallisirt es in zolllangen dünnen 4 seitigen rhombischen Säulen. Schmelzp. 143—144°.

Chlorphenylsulfhydrat, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}S$; man erhält diesen ausserordentlich schön, in grossen, perlmutterglänzenden, dünnen, weichen, fettig anzufühlenden 4 seitigen rhombischen Blättern krystallisirenden, dem von Vogt zuerst dargestellten Benzylmercaptan entsprechenden, diesem und dem Märker'schen Metabenzylsulfhydrat[1]) zugleich ähn-

1) Vergl. diese Zeitschr. N. F. 1, 691. Vogt stellte bekanntlich (Ann.

lich riechenden Körper, durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Sulfochlorbenzolchlorür; man bringt dieses in eine lebhafte Wasserstoffentwicklung, lässt einige Stunden in der Wärme stehen und unterwirft das Gemisch der Destillation; der Mercaptan geht mit den Wasserdämpfen über. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + 6H = \left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}S + 2H_2O + HCl.$$

Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Weingeist. Schmelzpunct 53—54°. Er lässt sich ohne Zersetzung trocken destilliren, giebt in alkoholischer Lösung mit Sublimat einen in Wasser und Alkohol, selbst bei Siedhitze, unlöslichen weissen krystallinischen Niederschlag; der durch essigsaures Blei entstehende Niederschlag, welcher schon in sehr verdünnter Lösung sich bildet, ist citrongelb, krystallinisch, wird bei vorsichtigem Erhitzen im trockenen Zustande erst dunkler gelb, dann gelbbraun, braun und schmilzt schliesslich ohne Zersetzung zu einer blutrothen Flüssigkeit; in Wasser und Weingeist völlig unlöslich. Seine Analyse ergab die Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}(C_6H_4Cl)_2\\Pb\end{matrix}\right\}S_2$.

Chlorphenylbisulfür, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}S_2$; diese dem Vogt'schen 2fach Schwefelbenzyl entsprechende Verbindung entsteht aus dem Sulfhydrat mit Leichtigkeit durch Einwirkung von Salpetersäure nach Gleichung:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}S\right) + O = \left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}S_2 + H_2O.$$

Man erwärmt den Mercaptan mit Salpetersäure von 1,12 spec. Gew. bis zum Eintritt der Reaction, verdünnt nach Beendigung derselben mit Wasser und krystallisirt das sich krystallinisch abscheidende Bisulfür aus heissem Weingeist um. Kleine weisse, mit einem Stich ins Gelbliche versehene 6seitige Blättchen, geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Weingeist, Aether und Benzol. Schmelzpunct 71°. Sie lassen sich ohne Zersetzung trocken destilliren und gehen, mit Zink und Schwefelsäure zusammengebracht, mit Leichtigkeit wieder in Chlorphenylsulfhydrat über.

Ch Pharm. 119, 142) zuerst durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Sulfobenzolchlorür einen Körper von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S$ dar und nannte ihn Benzylsulfhydrat; denselben Namen gab später Märker dem auf gleiche Weise aus dem Sulfotoluolchlorür entstehenden Mercaptan. Da mir dieser für die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}S$ passender gewählt zu sein scheint, so bezeichne ich, um Verwechselungen vorzubeugen, den $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S$ zusammengesetzten als Phenylsulfhydrat. Ich werde in einer demnächst zu publicirenden weiteren Mittheilung über die Zersetzungsproducte der toluolschwefligen Säure zeigen, dass das aus derselben durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure entstehende Mercaptan identisch ist mit dem von Märker beschriebenen Metabenzylsulfhydrat.

Chlorbenzolschweflige Säure. — *Darstellung.* Man erhält die chlorbenzolschweflige Säure aus dem Sulfochlorbenzolchlorür durch Einwirkung von Natriumamalgam ganz ebenso, wie die benzol- und toluolschweflige Säure aus dem Sulfobenzol- und Toluolchlorür. Wir verweisen bezüglich der Darstellung auf S. 599 und 654 des vorigen Bandes dieser Zeitschrift. Um die Bildung von Nebenproducten zu umgehen, wurde als Lösungsmittel für das Chlorür nicht Aether, sondern Benzol angewandt. Die durch Salzsäure aus der möglichst concentrirten wässrigen Lösung ihres Natriumsalzes abgeschiedene Säure war nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein.

Eigenschaften. Farblose kleine Nadeln oder wasserhelle oft mehrere Zoll lange, dünne rhombische 4 seitige Säulen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und Alkohol. Schmelzpunct 88—90°. Die chlorbenzolschweflige Säure oder das Sulfochlorphenylhydrür ist einbasisch, ihre Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\SO\\H\end{matrix}\right\}O$.

Salze, dargestellt durch Neutralisation der wässrigen Säurelösung mit den entsprechenden kohlensauren Salzen.

Natriumsalz, $\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO\\Na\end{matrix}\right\}O, 2H_2O$, in Wasser leicht löslich, aus heissem Weingeist krystallisirt es in ziemlich grossen sehr regelmässigen wasserhellen 4 seitigen, rhombischen Tafeln, die beim Entwässern porcellanartig, undurchsichtig werden.

Calciumsalz, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4ClSO)_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2$, ist wasserfrei. Krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen weissen Nadeln.

Bleisalz, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4ClSO)_2\\Pb\end{matrix}\right\}O_2$, ist wasserfrei, in heissem Wasser sehr wenig löslich. Undeutliche kleine glänzende Nadeln.

Aethyläther entsteht durch Kochen der Säure mit salzsäurehaltigem Alkohol. Kleine farblose Nadeln von schwachem, dem Sulfotoluolsäure-Aethyläther ähnlichen Geruche. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether. Schmelzpunct 123°.

Lässt man auf chlorbenzolschweflige Säure, welche in warmem Wasser suspendirt ist, Chlor einwirken, so entseht bei 50—51° schmelzendes Sulfochlorbenzolchlorür.

Mit nascirendem Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) in Berührung gebracht, wird die Säure mit Leichtigkeit in bei 53—54° schmelzendes Chlorphenylsulfhydrat übergeführt. Durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung erleidet sie keine Veränderung. In allen diesen Puncten verhält sie sich ganz wie die benzolschweflige Säure. Sie unterscheidet sich jedoch von dieser wesentlich dadurch, dass sie weit weniger leicht oxydirbar ist; man kann sie beliebig lange in der Luft liegen lassen, ohne dass sie in Sulfochlorbenzolsäure übergeht. Bringt man sie in eine durch Schwefelsäure angesäuerte Lösung von saurem chrom-

saurem Kalium, so findet jedoch schon in der Kälte und auch dann, wenn die Lösung sehr verdünnt ist, augenblicklich Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd statt und die Flüssigkeit enthält Sulfochlorbenzolsäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst chlorbenzolschweflige Säure schon in der Kälte, erwärmt man gelinde, so wird die farblose Flüssigkeit gelb, dann gelbgrün, grün und schliesslich prachtvoll indigblau; zugleich tritt ein eigenthümlicher Geruch auf. Die Farbe verschwindet beim Vermischen mit Wasser und es wird ein harzartiger gelblich weisser Körper gefällt.

Monochlortoluol, $C_6H_4Cl.CH_3$, löst sich ebenfalls in Schwefelsäure unter Bildung von Chlorsulfotoluolsäure, während Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$, wie vorauszusehen war, dadurch eingehender unter Verlust seines Chloratomes als Salzsäure und Bildung harziger Producte zersetzt wird.

Greifswald, 12. März 1867.

Ueber den Ausdehnungscoefficienten und die Dichte des Untersalpetersäure-Dampfes.

Von H. Sainte-Claire Deville und L. Troost.

(Compt. rend. 64, 237.)

Die Untersalpetersäure zeigt im Dampfzustande eine ganz normale Constitution, vorausgesetzt, dass man die Dichte bei einer hinreichend hoch über dem Siedepunct liegenden Temperatur bestimmt, aber diese Dichte stimmt nicht gut mit den theoretischen Speculationen überein, denn wenn man die Formel $N\Theta_2$ verdoppeln will, muss man auch das Aequivalentvolumen verdoppeln und nur die einfache Formel $N\Theta_2$ entspricht 2 Vol. (H). Playfair und Wanklyn haben (diese Zeitschr. 1861, 231) freilich ein anderes Resultat erhalten, als sie bei einer unter dem Siedepunct liegenden Temperatur die Dichte bestimmten, aber diese Methode ist das Gegentheil von der allgemeinen Regel, nach welcher man die Dichte bei einer Temperatur bestimmen muss, bei welcher der Ausdehnungscoefficient constant ist. Will man aber bei der Rechnung den Coefficienten 0,00367 benutzen, so muss dieser auch unveränderlich sein und wirklich diesen Werth besitzen. Die Verf. haben, um keinen Zweifel in dieser Frage zu lassen, den Ausdehnungsmodulus der Untersalpetersäure bestimmt.

Ein mit den gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln gefüllter Ballon von 800—900 Cc. Inhalt wurde mit Untersalpetersäuredampf[1]) gefüllt

---

1) Die Untersalpetersäure war nach Peligot's Methode aus trocknem Sauerstoff und Stickoxyd dargestellt. Im Augenblicke ihrer Entstehung erstarrt die Säure bei —10° zu farblosen Krystallen, welche, einmal geschmolzen, selbst bei — 21,3° noch flüssig bleiben. Bei — 10° ist die Säure

und in ein Wasserbad gesetzt, dessen Temperatur sehr wenig höher als der Siedepunct der Säure war. Als die Temperatur sich nicht mehr änderte und die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde der Ballon zugeschmolzen, gewogen und Temperatur und Druck sehr genau bestimmt. Darauf wurde das Wasserbad um 5—10° höher erhitzt, der geschlossene Ballon wieder eingetaucht, nach einer halben Stunde ungefähr, als die Temperatur sich nicht mehr änderte, die Spitze geöffnet und nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, wieder zugeschmolzen. Der Ballon wurde dann, wie vorhin, gewogen u. s. w. In derselben Weise wurde der Versuch bei allmälig gesteigerter Temperatur fortgesetzt und bei 100° das Wasserbad durch ein Oelbad ersetzt. Die von den Verf. erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wo V die Capacität des Ballons (846,8 Cc.), P das Gewicht des Dampfes bei der veränderlichen Temperatur t, k den Ausdehnungsmodulus des Glases, β den Ausdehnungsmodulus der Untersalpetersäure zwischen zwei auf einander folgenden Werthen von t, und $\frac{V(1+kt)}{P}$ das Volumen ausdrückt, welches 1 Grm. Dampf bei t-Graden einnimmt. Das Barometer schwankte während der Versuche zwischen 747 und 764 Millim.

t	D*)	P	$\frac{V(1+kt)}{P}$	100 β
26,7°	2,65	2,604	320,36	0,888
35,4	2,53	2,419	345,12	1,008
39,8	2,46	2,358	360,42	1,215
49,6	2,27	2,108	403,33	1,207
60,2	2,08	1,870	454,95	1,137
70,0	1,92	1,688	505,85	0,946
80,6	1,80	1,530	556,37	0,781
90,0	1,72	1,426	597,22	0,531
100,1	1,68	1,354	629,23	0,441
111,3	1,65	1,291	660,29	0,422
121,5	1,62	1,240	668,74	0,378
135,0	1,60	1,180	723,87	0,367
154,0	1,58	1,118	764,40	
183,2	1,57	1,037	824,77	

*) D ist die Dichte, berechnet unter der Voraussetzung, dass die Untersalpetersäure ein vollständiges Gas, $\beta = \alpha = 0,00367$ und das Mariotte'sche Gesetz genau ist.

Diese Tabelle zeigt eine sehr auffallende Erscheinung, dass nämlich der Werth von β bei 40° ein Maximum erreicht. Vielleicht wird man bei andern Körpern Aehnliches beobachten, wenn man sich die

---

farblos. Der Dampf ist kaum gelb gefärbt. Die Farbe des Dampfes wird um so intensiver, je höher die Temperatur steigt. Bei 183° lässt das Gas in einer Dichte von 2 Centimeter das Licht nicht mehr durchdringen und ist eher schwarz, als roth.

Mühe giebt, die Volumen, welche 1 Grm. des Dampfes bei verschiedenen Temperaturen einnimmt und daraus die Ausdehnungscoëfficienten zwischen diesen Temperaturen zu berechnen. Man gelangt hierzu leicht mittelst einer einfachen Formel. Es seien D die für die Temperaturen t berechneten Dampfdichten, α der Ausdehnungsmodus der Luft, so ist das Volumen V, welches 1 Grm. Substanz einnimmt, $V = \frac{1 + \alpha t}{1,293 . D}$ und bezeichnet man mit $\triangle V$ die Differenz der Werthe von V zwischen zwei entsprechenden Werthen von D und t, und mit $\triangle t$ die Differenz der beiden Temperaturen, so ist der Ausdehnungsmodulus zwischen diesen Grenzen $\beta = \frac{\triangle V}{\triangle t}$.

Die Tabelle zeigt ferner, dass der Ausdehnungsmodulus der Untersalpetersäure bei ungefähr 135° gleich dem der vollkommenen Gase 0,00367 wird und dass von da an die Dampfdichte in einem Zwischenraum von 47° sich nicht mehr merklich ändert. Es muss jedoch erwähnt werden, dass bei diesen Bestimmungen eine scharfe Controlle fehlt, denn es kann nicht festgestellt werden, ob der Untersalpetersäure-Dampf keine Luft mehr enthält, weil beim Oeffnen des Ballons unter Quecksilber die Untersalpetersäure unter Gasentwicklung zersetzt wird. Die sehr geringen Differenzen der Dampfdichten von 135° an zeigen indess, dass bei dem Versuche die Luft nahezu vollständig ausgetrieben war.

Es folgt hieraus, dass der Ausdehnungsmodulus der Untersalpetersäure erst über 100° ziemlich constant wird und dass die Dampfdichte von hier an in einem Intervall von 83° nur um 0,11 abnimmt, eine Differenz, die in Anbetracht der Fehlerquellen bei derartigen Bestimmungen vernachlässigt werden kann. Dagegen beträgt der Unterschied der Dampfdichte zwischen 26,7° und 100°, also in einem Intervall von nur 73°, eine ganze Einheit. — Die Dampfdichte der Untersalpetersäure ist demnach einzig und nothwendig = 1,589 und sie entspricht 2 Vol. (H), wenn man die Formel derselben $N\Theta_2$ schreibt, will man diese Formel aber verdoppeln, so entspricht sie ähnlich wie die des Salmiaks und anderer Körper 4 Vol. — Würtz nimmt an, dass der Untersalpetersäuredampf sich bei der Temperatur, wo er 4 Vol. entspricht, ähnlich wie der Salmiak spalte, aber diese Hypothese ist ganz unzulässig, denn wenn man Stickoxyd und Sauerstoff in der erforderlichen Quantität zusammentreten lässt, so steigt die Temperatur auf 98,5° und bei dieser Temperatur hat der Dampf schon die Dichte 1,68 und entspricht nahezu 4 Vol.

Playfair und Wanklyn haben gezeigt, dass die Dampfdichte der Essigsäure und Untersalpetersäure doppelt so gross werden kann, wenn sie bei einer Temperatur unterhalb des Siedepunctes bestimmt wird, aber wer bürgt dafür, dass, wenn man die Temperatur noch niedriger und den Druck noch geringer werden lässt, die Dichte nicht noch mehr zunimmt? Man würde dann zu den dreifachen, vierfachen

u. s. w. der heutigen Formeln gelangen. Wenn die Hypothese von Playfair und Wanklyn Werth haben soll, so hätten sie wenigstens beweisen müssen, dass wirklich eine Grenze dieser Zunahme der Dampfdichte stattfindet. Das ist indess nicht geschehen und selbst wenn man dieses annehmen wollte, würde man nothwendig auf die alte Condensation des Schwefels zurückkommen und in Folge davon das jetzige Aequivalentgewicht dieses Elementes verdreifachen müssen.

Ueber die Bromüre und Chlorüre des Ceten's und deren Derivate.

Von J. J. Chydenius.

(Compt. rend. 64, 180.)

Das Ceten verbindet sich sehr leicht und unter starker Reaction mit Brom. Man erhält diese Verbindung am besten, wenn man unter beständigem Umschütteln, das Brom tropfenweise in ein Gemenge von Ceten und Wasser fallen lässt. Das *Cetenbromür* ist eine gelbliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser, welche sich selbst im luftleeren Raume nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali liefert es *Monobromceten*, $C_{16}H_{31}Br$, ein gelbes Liquidum, leichter als Wasser. — Auch mit Chlor verbindet sich das Ceten direct, aber es ist schwieriger, reine und gut characterisirte Verbindungen zu erhalten. Beim Einleiten von Chlor in auf Wasser schwimmendes Ceten erhält man zuletzt einen halbflüssigen Körper, der schwerer als Wasser ist und mehr als 6 aber weniger als 7 Atome Chlor enthält. — Wird das Monobromceten mit Natriumäthylat oder mit Kalkhydrat destillirt, so entsteht ein neuer Kohlenwasserstoff, der nach dem Rectificiren über Natrium die Zusammensetzung $C_{16}H_{30}$ hat. Dieser mit dem Acetylen homologe Kohlenwasserstoff, den der Verf. *Cetylen* nennt, ist ein farbloses Oel, leichter als Wasser. Er siedet unzersetzt zwischen 280 und 285⁰, erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether, wird aber schon bei — 25⁰ wieder flüssig und löst sich leicht in Alkohol und Aether. — Mit 2 Atomen Brom verbindet sich das Cetylen direct und liefert damit eine gelbe Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und von alkoholischem Kali sehr leicht und selbst bei gewöhnlicher Temperatur schon nach einiger Zeit unter Abscheidung von Bromkalium zersetzt wird. Beim Erhitzen wird die Reaction energischer und es entsteht ein bromhaltiges, von ausgeschiedener Kohle schwarz gefärbtes Liquidum. Sucht man hieraus das Brom zu entfernen, so erhält man einen farblosen Kohlenwasserstoff, von dem der grösste Theil bei 275⁰ siedet und Ceten ist. Ein Theil des Cetylens muss sich demnach vollständig zersetzen und Wasserstoff an einen andern Theil abtreten, denn ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{28}$ bildet sich bei dieser Reaction nicht.

Wird eine ätherische Lösung von Cetenbromür mit oxalsaurem Silber in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, so entsteht Oxalsäure und Cetylen:

$$C_{16}H_{32}Br_2 + C_2Ag_2O_4 = 2AgBr + C_2H_2O_4 + C_{16}H_{30}.$$

Erhitzt man das Cetenbromür mit essigsaurem Silber und Eisessig auf 130—140°, so bleibt nach der Entfernung des Bromsilbers und der freien Essigsäure eine halbflüssige, nicht destillirbare Masse, welche wahrscheinlich der Essigäther des Cetenglycols ist. Beim Erhitzen mit festem Kalihydrat entwickelt sie Wasserstoff und löst man nachher in Wasser und behandelt mit Schwefelsäure, so tritt der Geruch der Fettsäuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt auf. Auch beim Behandeln mit alkoholischem Kali liefert dieser muthmassliche Essigäther nur unreine Zersetzungsproducte.

Ueber die Aequivalente von Kobalt und Nickel. Von Dr. E. v. Sommaruga. — Der Verf. hat das Atomgewicht des Kobalts aus dem Purpureokobaltchlorid $5NH_3Co_2Cl_3$ von Gibbs und Genth abgeleitet, indem er das Salz glühte und mit Wasserstoff zu Metall reducirte. Beim Nickel schlug er einen mittelbaren Weg ein und berechnete das Atomgewicht aus dem Schwefelsäuregehalte des bei 100° vollständig unveränderlichen schwefelsaurem Nickeloxydul-Kali mit 6 Atomen Wasser. Seine zahlreichen Bestimmungen zeigten eine genaue Uebereinstimmung mit den von R. Schneider gefundenen Atomgewichten.

	Kobalt	Nickel
Schneider	30,015	29,025
Sommaruga	29,996	29,013
Dumas	29,55	29,51
Gibbs	29,50	—
Rothoff	29,47	29,53
Marignac	29,43	29,35
Russel	29,37	29,369
Erdmann	—	29,10

(Akad. z. Wien. 54, 50 [1866].)

Ueber die rationelle Formel des Harnstoffs.

Von C. Weltzien.

In dieser Zeitschrift[1]) ist eine Abhandlung über die chemische Constitution des Harnstoffs von Prof. Kolbe erschienen. In dieser hebt er:

1. die Zweckmässigkeit der Formel $\left.\begin{matrix}C_2O_2.H_2N\\ H\end{matrix}\right\}N$ hervor, fasst
2. den Begriff eines Harnstoffs als einen Ammoniak auf, in welchem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Carbaminsäureradical ersetzt wäre,
3. das Biuret wäre ein Körper, in welchem 2 At. dieses Radicals 2 At. Wasserstoff substituirten,
4. das Kreatin wäre ebenfalls ein Harnstoff und
5. das Kreatinin ein Cyanamid.

Ich erlaube mir nun Folgendes hervorzuheben:

1) Diese Zeitschr. N. F. 3, 50.

1. Im Jahre 1855 ertheilte ich in meiner Abhandlung über das Thiosinäthylammoniumjodid[1]) dem Harnstoffe die Formel $N\begin{cases}H\\H\\C_2H_2NO_2\end{cases}$ und hob die Beziehungen zwischen den Ammoniaksalzen und den Harnstoffen (Harnstoff, Sinapölin, Thiosinnamin, Taurin) hervor.

2. In meiner im Jahre 1856 erschienenen Abhandlung über die Ammoniummolecüle der Metalle[2]) schrieb ich die Quecksilberverbindungen des Harnstoffs mit folgenden Formeln:

$$N\begin{Bmatrix}H\\H\\C_2H_2NO_2\\Hg\end{Bmatrix}O,\quad N\begin{Bmatrix}H\\H\\C_2H_2NO_2\\Hg\end{Bmatrix}Cl \quad \text{u. s. w.}$$

3. In meiner in demselben Jahre publicirten Abhandlung über die Formeln einiger Amide und Harnstoffe und der Möglichkeit der künstlichen Darstellung des Kreatins und Kreatinins[3]) schrieb ich:

Harnstoff	Biuret	Kreatin	Kreatinin
$N\begin{cases}C_2H_2NO_2\\H\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}C_2H_2NO_2\\C_2H_2NO_2\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}C_2H_2NO_2\\C_2H_2NO_2\\C_4H_5\end{cases}$	$N\begin{cases}C_2H_2NO_2\\C_4H_5\\C_2N\end{cases}$

ich formulirte demnach das Kreatin als einen Harnstoff und das Kreatinin als einen Cyanamid, ferner gab ich eine ganz bestimmte Definition eines Harnstoffs, welche nach der in dem Jahresbericht von Liebig und Kopp für 1856, S. 701 aufgenommenen Ausdrucksweise lautet: „Unter Harnstoffen versteht Weltzien Ammoniakmolecüle, in welchen 1 oder mehrere Aeq. Wasserstoff durch *Uret* ersetzt sind.“ Dieses Uret, welches ich noch näher als das Ammoniummolecül der als Ammoniak geschriebenen Cyansäure bezeichnete,[4]) ist das Carbaminsäureradical des Herrn Prof. Kolbe.

4. In meiner 1858 erschienenen Abhandlung: Darstellung der Cyansäure und des Ammelids aus dem Harnstoffe[5]) drückte ich die auftretenden Umlagerungen durch folgende Formeln aus:

$$N\begin{cases}N\begin{cases}\overset{''}{C_2}O_2\\H_2\end{cases}\\H\\H\end{cases} = H_3N + N\begin{cases}\overset{''}{C_2}O_2\\H\end{cases} \text{ und } N\begin{cases}N\begin{cases}\overset{''}{C_2}O_2\\H_2\end{cases}\\H\\H\end{cases} = N\begin{cases}C_2N\\H\\H\end{cases} + H_2O_2$$

5. Am Schluss seiner Abhandlung bemerkt Herr Prof. Kolbe, dass er Versuche anstellen lasse, um die beiden typischen Wasserstoffatome im Harnstoffe durch Aethyle zu ersetzen, „Erhitzen des Harnstoffs mit Jodäthyl führte hier nicht zum Ziele.“ Für mich liegt eine Beruhigung darin, dass es nicht meine Ungeschicklichkeit war, welche mich dasselbe Resultat erreichen liess, als ich 1855 die directe Aethylirung des Harnstoffs[6]) und 1856 die des Biurets[7]) versuchte.

Carlsruhe, 22. Febr. 1867.

---

1) Ann. Ch. Pharm. 94, 106.
2) Ann. Ch. Pharm. 97, 31.
3) Ann. Ch. Pharm. 100, 191.
4) Meine systematische Zusammenstellung der organischen Verbindungen. Braunschweig 1860. Einleitung S. 21.
5) Ann. Ch. Pharm. 107, 219.
6) Ann. Ch. Pharm. 94, 107.
7) Ann. Ch. Pharm. 100, 192.

Ueber die chemische Constitution des Harnstoffs.

Von A. Claus.

Seine frühere Ansicht von der atomistischen Constitution des Harnstoffs hat Kolbe in einer Notiz unter dem obigen Titel (diese Zeitschr. N. F. 3, 50) zurückgenommen und dahin berichtigt, dass er denselben als das Amid der Carbaminsäure auffasst. In meinen theoretischen Betrachtungen, deren erster Theil bereits in den Berichten unserer hiesigen naturforschenden Gesellschaft 4, 116 ff. erschienen ist, bin ich mit Zugrundelegung der zuerst von Kekulé (Ann. Ch. Pharm. 106, 136) ausgesprochenen Anschauung, dass für die rationelle Auffassung der organischen Verbindungen bis auf die *Elemente* selbst zurückgegangen werden müsse, für die Auffassung des Harnstoffs zu Kolbe's früherer Ansicht geführt worden. Ohne auf die Ausführung der mich dazu bestimmenden Gründe, die a. a O. S. 165 ff. entwickelt sind, hier näher einzugehen, sei nur hervorgehoben, dass danach für die atomistische Anordnung der den Harnstoff bildenden Elemente eines der Stickstoffatome *fünfwerthig*, das andere *dreiwerthig* anzunehmen ist: Zwei Affinitäten des Kohlenstoffatoms sind dann durch das Sauerstoffatom und die beiden andern durch zwei Affinitäten des fünfwerthigen Stickstoffatoms gebunden, von dem zwei weitere Affinitäten durch zwei Wasserstoffatome gesättigt sind, während die fünfte das dreiwerthige Stickstoffatom fesselt, dessen zwei übrigen Affinitäten ebenfalls durch zwei Wasserstoffatome genügt ist; es drückt dieses die folgende Formel aus:

$$\begin{array}{l} CO \\ \| \\ NH_2 \\ | \\ NH \end{array} (C = 12,\ O = 16)$$

die allerdings mit der früheren Ansicht Kolbe's und mit der von ihm gegebenen Formel:

$$N\begin{cases} N\begin{cases} C_2O_2 \\ H_2 \end{cases} \\ H_2 \end{cases}$$

übereinstimmt mit dem einzigen Unterschiede, dass in der ersteren die Annahme von Radicalen vermieden ist.

Da es mir nach dem Jahre 1860 nicht mehr vergönnt war, Vorlesungen meines hochverehrten Lehrers zu besuchen, und da andererseits Kolbe die Aenderung seiner Ansicht von der Constitution des Harnstoffs vorher nirgends anders mitgetheilt hat, so ist es natürlich, dass ich seine ältere Auffassung als die noch von ihm anerkannte betrachten musste und sie so in meiner Abhandlung angeführt habe; und wenn ich nun seine neuerdings ausgesprochene Annahme zu bestreiten wage, so geschieht dieses lediglich in dem Interesse, um zu zeigen, wie nothwendig für die Beurtheilung rationeller Formeln das Verfolgen der Constitution bis auf die Bindungsart der *einzelnen Elementaratome* mit einander ist. Es wird sich nämlich ganz leicht ergeben, dass die Auffassung des Harnstoffs als Amid der Carbaminsäure und die Auffassung als Diamid der Kohlensäure vollständig die nämliche ist, sobald man für beide Anschauungsweisen in Betracht zieht, wie die einzelnen Affinitäten der Elementarbestandtheile sich sättigend gedacht werden. Um zunächst die Begriffe der Säureamide und der Aminsäuren, wie sie von den zweibasischen Säuren abgeleitet sind, klar im Auge zu behalten, gehen wir bei diesen Betrachtungen am besten von dem hypothetischen Kohlensäurehydrat der Formel:

$$C\begin{cases} OH \\ O \\ OH \end{cases}$$

aus: das Diamid dieser zweibasischen Säure ist diejenige Verbindung, in welcher statt der beiden Hydroxyle zweimal Amid eingetreten zu denken ist; die Carbaminsäure dagegen ist die Verbindung, in welcher nur für *ein* Hydroxyl Amid substituirt ist:

$$C\begin{cases}NH_2\\O\\NH_2\end{cases} = \text{Carbamid}; \qquad C\begin{cases}NH_2\\O\\OH\end{cases} \text{Carbaminsäure.}$$

Das Amid der Carbaminsäure ist aber unbedingt doch so abzuleiten, dass in ihr an Stelle des noch übrigen Hydroxyls ebenfalls Amid eingetreten zu denken ist, und wenn anders man nicht behaupten will, dass es eine Verschiedenheit bedinge, ob für *beide* Hydroxyle auf *einmal* oder *nach und nach* Amid substituirt angenommen wird, so lässt sich gewiss zwischen den beiden Amiden kein Unterschied vermuthen.

Soll diese Ableitung von dem hypothetischen Kohlensäurehydrat nicht anerkannt werden, so lässt sich auch aus den Kolbe'schen Formeln direct zu demselben Resultate gelangen. In der Formel des „wirklichen" Carbamids, wie sie Kolbe gegeben hat: $\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ kann nach allen unseren Begriffen von der Atomigkeitslehre die Biatomität des hypothetischen Radicals $(C_2O_2)''$ *nur* von nicht gebundenen Affinitäten des *Kohlenstoffs* hergeleitet werden, das heisst: der Zusammenhalt der beiden Ammoniakreste (H_2N) kann nur so gedacht werden, dass von jedem Stickstoffatome eine Affinität durch eine *Kohlenstoff*affinität des Radicals $(C_2O_2)''$ gebunden ist.

In der Carbaminsäure, der Kolbe die Formel $[(C_2O_2)''.(H_2N)]'O.HO$ geben wird, kann ebenso die Verwandtschaftseinheit des hypothetischen einatomigen Radicals $[(C_2O_2)''(H_2N)']'$ nicht anders als von dem Kohlenstoffe herrührend aufgefasst werden; denn es ist in ihm nur *eine* der nicht gebundenen Kohlenstoffaffinitäten des zweiatomigen Radicals $(C_2O_2)''$ durch das einatomige Radical $(H_2N)'$ gebunden, und wenn nun auch die noch übrige Affinität durch Hinzutreten eines weitern Amids gesättigt wird, so entsteht doch gewiss dasselbe Carbamid, mag man es $\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''(H_2N)'\\H_2\end{matrix}\right\}N$ oder $\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ schreiben. Selbst wenn Kolbe nicht zugeben wollte, dass die Biatomität des hypothetischen Radicals $(C_2O_2)''$ von nicht gesättigten Verwandtschaftseinheiten des *Kohlenstoffs* herrührt, so würde das doch nicht gegen den hier gemachten Schluss in Betracht kommen können; denn ganz abgesehen davon, *wie* man die Zweiwerthigkeit des Radicals $(C_2O_2)''$ erklären wollte, oder ob man gar die Möglichkeit einer solchen Erklärung in Abrede stellen wollte, in beiden Fällen, sowohl im Kolbe'schen Carbamid, wie auch im Carbaminsäure-Amid sind die beiden Amide durch die zwei Affinitäten des Radicals $(C_2O_2)''$ gebunden, da im zweiten Falle die wirkende Atomität des Carbaminsäureradicals $[(C_2O_2)''.H_2N)']'$ doch nur als übrig geblieben von dem Radical $(C_2O_2)''$ betrachtet werden kann. Giebt man weiter zu, und das ist jedenfalls ein Argument, das Kolbe für seine Ansicht anführen wird, dass, wenn eine Atomität des Radicals (C_2O_2) durch das einwerthige Radical (H_2N) gebunden ist, die wirkende Atomität des gepaarten Radicals $[(C_2O_2)(H_2N)]'$ nicht mehr *ganz* die *gleiche* ist, wie *eine* der zwei wirkenden Atomitäten des zweiwerthigen Radicals $(C_2O_2)''$, sondern dass eine Modificirung derselben eingetreten ist, so gelangt man auch damit zu keiner Verschiedenheit der beiden angeführten Constitutionen, je nachdem man sie als $\left.\begin{matrix}(C_2O_2)\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ oder $\left.\begin{matrix}(C_2O_2)(H_2N)\\H_2\end{matrix}\right\}N$ auffasst, denn auch in dem Falle, für welchen man die Verbindung des Radicals (C_2O_2) mit beiden Amiden *auf einmal* in Betracht zieht, wird man die gleiche Modificirung anerkennen müssen. — Vielleicht könnte noch der Einwurf gegen die hier vertheidigte Auffassung gemacht werden (was aber Kolbe, soweit aus seiner Schreibweise zu schliessen, nicht gethan hat), dass es *nicht einerlei* sei, ab man irgend ein organisches Radical mit dem Rest (H_2N) *als Radical zusammengetreten*, oder in den sogenannten *Typus Ammoniak für ein Wasserstoff-*

atom eingetreten betrachtet. Ich glaube, dass auch dieser Einwurf von selbst schwindet, sobald man überlegt, dass ja sowohl bei der *einen*, wie bei der *andern* Auffassung *immer* eine Stickstoffaffinität es ist, die das Radical bindet, und dass man sich diese *nur* das *eine* Mal in dem Radical (H_2N) *momentan ungebunden*, dagegen das *andere* Mal durch Wasserstoff gebunden denkt. Wie für ein *dreiwerthiges* Stickstoffatom, das mit einer Atomität an einen bestimmten Atomcomplex gebunden, in seinen zwei andern Affinitäten aber durch Wasserstoff gesättigt ist, die Entstehung dieser letzteren Bindung abgeleitet wird, ob z. B. aus Ammoniak durch Entziehen von einem Wasserstoffatome, oder aus dem hypothetischen Radical (NO_2) durch Reduction, das muss doch sicher für den Wirkungswerth des Stickstoff- und der Wasserstoff-Atome ganz gleichgültig sein. Nur die *Verschiedenheit des Complexes*, an welchen die Stickstoff-Affinität des Restes (H_2N) gebunden ist, kann einen Unterschied in dem Functionswerthe der den letzteren bildenden Stickstoff- und Wasserstoff-Atome bedingen; und so verhält es sich in der That auch für Carbamid und Harnstoff.

Es ist für diese Betrachtungen von der Möglichkeit, dass die drei Affinitäten eines Stickstoffatoms *nicht ganz gleichwerthig* sein könnten, abstrahirt worden; und zwar deshalb, weil meines Erachtens durchaus noch keine Gründe vorliegen, die zu einer solchen Annahme zwängen. Alle die Fälle, die bis jetzt in dieser Richtung als Beweise geltend gemacht worden sind, lassen sich auch auf andere Weise einfach erklären, man muss nur das Princip, das ich schon an anderen Orten für die Begründung der Gleichwerthigkeit der vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms hervorgehoben habe, festhalten, nämlich das Princip: *dass, wenn die an und für sich gleichwerthigen Verwandtschaftseinheiten eines mehrwerthigen Atomes in heterogener Weise gesättigt sind, durch die secundäre Wirkung der einzelnen, verschiedenen Elemente auf die nicht direct von ihnen gebundenen Affinitäten eine Aenderung in dem Functionswerthe dieser Verwandtschaftseinheiten hervorgerufen wird.*

Ich stimme mit Kolbe vollkommen überein, wenn er vermuthet, dass das sogenannte Carbamid ein indifferenter Körper ist; denn in ihm sind gemäss seiner atomistischen Anordnung:

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

die basischen Eigenschaften, die sonst den Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen eigen sind, durch die directe Bindung mit einem in zwei Affinitäten durch Sauerstoff gesättigten Kohlenstoffatom aufgehoben, gewissermassen neutralisirt. Ganz anders verhält es sich mit dem Harnstoff, dessen atomistische Constitution ich nach dem oben Gesagten gemäss der Formel:

$$\begin{array}{c} CO \\ \| \\ NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

auffasse. Nach ihr erklärt sich leicht für denselben die Natur eines *basischen* Körpers und zwar einer *einatomigen* Base, insofern in ihm *ein dreiwerthiges Stickstoffatom, mit zwei Wasserstoffatomen verbunden, zu Sauerstoff, oder zu einem mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatom nicht in so naher Beziehung steht, dass dadurch ein vollkommenes Aufheben der basischen Eigenschaften bedingt sein könnte.*

Freiburg i. Br., Februar 1867.

Modification des analytischen Apparates zur Bestimmung des Stickstoffs im Dünger u. s. w. Von Ch. Mène. — Zur Bestimmung des Stickstoffs in solchen Substanzen, von denen man wenigstens 25—30 Grm. anwenden muss, um ein genaues Resultat zu erhalten, bedient sich der Verf. irdener Retorten, die mit Stücken von Kalihydrat gefüllt werden, zwischen welche man die zu analysirende Substanz in Kügelchen einträgt, die vorher mit einer starken Lösung von kaustischem Natron getränkt werden. Die Retorte wird mit einem Sicherheitsapparate verbunden, der in verdünnte Salzsäure taucht. — Beim Erhitzen wird mit den oberen Theilen der Retorte begonnen. Man kann ohne Gefahr bis zum Rothglühen erhitzen. Nach Beendigung der Operation wird die vorgelegte Salzsäure auf dem Wasserbade vollständig verdunstet, der Rückstand in Wasser wieder aufgenommen, filtrirt und mit Platinchlorid versetzt u. s. w. Durch Titriren der Säure lässt sich das Ammoniak in diesem Falle nicht bestimmen, weil die Flüssigkeit von empyreumatischen Producten stark gefärbt ist.

(Compt. rend. 64, 42.)

Die Sedimentär-Erscheinungen und ihr Zusammenhang mit verwandten physikalischen Verhältnissen. Von F. Schulze. — Die Schnelligkeit, mit der ein fester Körper in einer Flüssigkeit von geringem spec. Gewicht niederfällt, ist unter Anderem auch besonders von der Grösse der Theilchen des festen Körpers abhängig. Besonders wenn die Zertheilung so weit gebracht ist, dass die Theilchen unter dem Mikroskope amorph erscheinen und das Phänomen der Brown'schen Molecularbewegung zeigen, kann der feste Körper Wochen, ja Monate lang in einer Flüssigkeit suspendirt bleiben. Fügt man dann aber nur eine geringe Menge von Alaun, Leim, Kalk, kohlens. Ammoniak, Säuren u. s. w. zu, so tritt sofort eine Senkung der Partikelchen in der Flüssigkeit ein, mag dabei eine chemische Action (z. B. bei Zusatz von Alaun zu hartem Wasser) oder nicht eintreten. An dem Niederschlage, der dadurch entsteht, ist die Molecularbewegung verschwunden und die Theilchen zeigen sich unter dem Mikroskope zu Gruppen gehäuft. Der Verf. giebt einige Andeutungen, wie man diese Erscheinungen practisch verwerthen kann. Schwer sich abscheidende Niederschläge, wie z. B. schwefelsauren Baryt bringt er sofort zum Absetzen durch einen Zusatz von einigen Tropfen Hausenblasenabsud. Mit einer Lösung, die in 100 Cc. nur 2—3 Tropfen obiger Abkochung enthält, wäscht er auch Niederschläge auf dem Filter und verhindert dadurch das Durchlaufen durchs Filter. Besonders fein vertheilter Thon und Quarz werden durch Sedimentirmittel rasch niedergeschlagen und da mit dem Thon oder Quarz alle Trübungen aus der Flüssigkeit niedergerissen werden, kann man trübe Flüssigkeiten auf die Weise sehr rasch klären, dass man chemisch reines Quarzpulver in derselben suspendirt und dann ein Sedimentirmittel zusetzt. Um bei Bodenanalysen aufgeschlämmte thonige Erde rasch abzuscheiden, wendet der Verf Kalkhydrat an und zwar nur so wenig Kalkmilch, dass dadurch die Flüssigkeit ½ Proc. Kalkhydrat enthält.

Durch eine Reihe von Versuchen suchte der Verf. diese Erscheinungen zu erklären. In verschiedenen Flüssigkeiten (Kalkwasser, Barytwasser, Kalilauge, Schwefelsäure, Salpetersäure, Gypslösung, Alaunlösung, Leimlösung u. s. w.) liess er reinen Sand oder Quarzpulver sich absetzen. Näher auf diese Versuche einzugehen, ist hier nicht der Ort. Es sei nur erwähnt, dass der Verf. einen Zusammenhang erkannte zwischen den Capillaritätsverhältnissen der Flüssigkeit und der grösseren oder geringeren Leichtigkeit, mit der das Quarzpulver in derselben sich ablagerte. Eine Flüssigkeit begünstigt um so mehr die Klärung, je höher der Standpunct, auf den die Flüssigkeit fällt, wenn sie in einer Capillarröhre aufgesogen ist, über dem liegt, auf den sie selbst in Capillarröhren steigt. Bei Wasser und anderen die Klärung nicht färbenden Flüssigkeiten sind beide Niveaux gleich.

(Pogg. Ann. 129, 366.)

Ueber die Bestimmung der organischen Substanz im Wasser. Von Felix Bellamy. Die quantitative Bestimmung der organischen Substanz durch Titriren mit übermangansaurem Kali auf die gewöhnliche Weise giebt sehr ungenaue und nicht mit einander vergleichbare Resultate. Die leicht verbrennbaren Substanzen werden in wenig Augenblicken zerstört, aber die schwerer oxydirbaren widerstehen dem Reagenz sehr lange und man muss oft Tage — ja Wochen lang stehen lassen, bevor die Entfärbung eintritt und man eine neue Menge des Reagenzes zusetzen kann. Der Verf. hat sich überzeugt, dass diese langsame Entfärbung ebenfalls noch durch die organischen Substanzen des Wassers bewirkt wird und nicht einer Zersetzung des Reagenzes durch atmosphärischen Staub u. s. w. zuzuschreiben sei, denn bei einem zweiten, neben den ersten gesetzten Kolben, welcher angesäuertes und mit übermangansaurem Kali schwach gefärbtes Wasser enthielt, trat die Entfärbung nicht ein. — Bessere Resultate werden erzielt, wenn man von Anfang an eine überschüssige Menge von übermangansaurem Kali hinzusetzt, 10 Tage damit stehen lässt und dann den Ueberschuss mit arsenigsauren Natron zurücktitrirt. Aber auch die so erhaltenen Resultate gestatten keinen Rückschluss auf die Menge der vorhandenen organischen Substanzen, weil diese zu ihrer Oxydation sehr verschiedene Mengen Sauerstoff erfordern. Viel besser ist es deshalb, die Menge des in dem Wasser enthaltenen Kohlenstoffs nach Austreibung der Kohlensäure zu bestimmen. Zu dem Ende wird das Wasser nach dem Ansäuern mit Salzsäure vorsichtig verdunstet, der Rückstand in einer Glasröhre mit Kupferoxyd oder chlorsaurem Kali verbrannt, die Kohlensäure in einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Baryt aufgefangen und der gefällte kohlensaure Baryt nach dem Abfiltriren mit einer titrirten Lösung von Salpetersäure bestimmt.[1])

(J. pharm. [4] 5, 25.)

Ueber den Gehalt von Phosphorsäure in Lösungen von verschiedener Dichte. Von John Watts. — Die vom Verf. erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Das spec. Gewicht wurde bei 15,5° (60° F.) bestimmt. Zur Bestimmung der Phosphorsäure versuchte der Verf. verschiedene Methoden, fand aber keine so einfach, so genau und so sehr die Fehlerquellen ausschliessend, wie das Eindampfen der Lösung mit einer abgewogenen überschüssigen Menge von reinem Bleioxyd.

Spec. Gew.	Procent-gehalt	Spec. Gew.	Procent-gehalt	Spec. Gew.	Procent-gehalt	Spec. Gew.	Procent-gehalt	Spec. Gew.	Procent-gehalt
1,508	49,60	1,392	40,86	1,293	32,71	1,185	22,07	1,081	10,44
1,492	48,41	1,384	40,12	1,285	31,94	1,173	20,91	1,073	9,53
1,476	47,10	1,376	39,66	1,276	31,03	1,162	19,73	1,066	8,62
1,464	45,63	1,369	39,21	1,268	30,13	1,153	18,81	1,056	7,39
1,453	45,38	1,356	38,00	1,257	29,16	1,144	17,89	1,047	6,17
1,442	44,13	1,347	37,37	1,247	28,24	1,136	16,95	1,031	4,15
1,434	43,95	1,339	36,74	1,236	27,30	1,124	15.64	1,022	3,03
1,426	43,28	1,328	36,15	1,226	26,36	1,113	14,33	1,014	1,91
1,418	42,61	1,315	34,82	1,211	24,79	1,109	13,25	1,006	0,79
1,401	41,60	1,302	33,49	1,197	23,23	1,095	12,18		

(Chem. Soc. J. 4, 499.)

1) Vergl. Heintz, diese Zeitschr. N. F. 2, 586

F.

Ueber die quantitative Bestimmung des Kupfers mit Cyankalium. Von De Lafolye. — Der Verf. versetzt die Kupferlösung mit überschüssigem Ammoniak und titrirt mit einer Lösung von Cyankalium von bekanntem Gehalt bis zur Entfärbung der blauen Flüssigkeit.[1]
(Compt. rend. 64, 83.)

Vorläufige Notiz über einige Derivate des Nicotins. Von Dr. Carl Huber. — Verf. erhielt durch Oxydation des Nicotins mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure eine Amidosäure von der Formel $\Theta_6H_5N\Theta_2$, welche leicht krystallisirbare Salze, mit salpetriger Säure Azoverbindungen, und durch Destillation mit Kalk eine ölige, in Wasser lösliche Base Θ_5H_5N liefert. Die Oxydationsproducte des Nicotins enthalten ausserdem noch kleine Quantitäten einer zweiten, kohlenstoffreicheren Säure, und wenigstens noch Eine Base. (Ann. Ch. Pharm. 141, 271.)

Ueber Quercitrin. Von Dr. Friedrich Rochleder. — In einer Notiz: Ueber das Vorkommen des Quercitrin als Blüthenfarbstoff (Akad. z. Wien. 53, 565 [1858]), hat der Verf. angegeben, dass die völlig entwickelten Blätter von *Aesculus Hippocastanum* eine nicht sehr bedeutende Menge von Quercitrin enthalten, dass dieses nicht in den jungen Blättern enthalten ist, wenn sie aus den Knospen hervorbrechen. Da durch fractionirte Ausfällung mit Bleiessig und Abscheidung aus diesen Bleisalzen nur Quercetin gewonnen wurde, wie die Analysen zeigten, so ist hiermit zugleich der Beweis geliefert, dass kein dem Quercetin homologer Körper neben dem Quercitrin vorhanden ist. Das Queraescitrin von Hlasiwetz ist hier nicht weiter berücksichtigt. Da das Quercitrin bei 100° C. im Vacuo getrocknet zu den Analysen verwendet wurde, bei dieser Temperatur aber das Wasser nur sehr langsam und stets unvollständig entweicht, so ist der Gehalt an Wasser in den verschiedenen Analysen ein verschiedener.

Auch das aus dem Quercitrin dargestellte Quercetin wurde analysirt.

In der oben erwähnten Notiz findet sich angegeben, dass die Blüthen der Rosskastanie sowohl Quercitrin als Quercetin enthalten. In den Cotyledonen der Rosskastanien ist ein gelber Farbstoff enthalten, aus dem der Verf. Quercetin darstellen konnte, der Farbstoff selbst konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Die Bildung des Quercitrins findet bei der Rosskastanie in den Blättern statt, aus Bestandtheilen, die sich in der Rinde finden, die in die Tegmina der Knospen übergehen, und von da in die jungen Blätter gelangen. Da das Aesculin dieselbe Zusammensetzung (procentisch) hat wie das Quercetin, so liesse sich die Entstehung des Quercetin aus Aesculetin leicht erklären. Dass aber auch das Fraxin zur Bildung von Quercetin verwendbar sei, ergiebt sich aus dem Umstande, dass in der Rinde von *Fraxinus excelsior* Fraxin enthalten ist, und wie Herr Gintl gefunden hat, auch Fraxetin. In den Blättern von *Fraxinus excelsior* hat Herr Gintl im Sommer eine krystallisirte, blassgelbe Verbindung entdeckt, die mit Salzsäure in wässeriger Lösung erhitzt, Quercetin gab. Die Rinde und die Blätter von *Fraxinus excelsior* enthalten kein Aesculin und keinen Kastaniengerbstoff, das Fraxin ist der gemeinsame Bestandtheil. Die Untersuchung des Apfelbaumes scheint dem Verf. die Bildung von Quercetin aus dem Kastaniengerbstoffe sehr wahrscheinlich zu machen, ebenso die Zusammensetzung der Blätter von *Rhododendron, Ledum* und *Calluna*. (Akad. z. Wien. 55. [1867]).

---

1) Diese Methode ist bekannt (s. Mohr, Titrirmethode 2. Aufl. 398), sie ist nur eine Umkehrung der von C. Mohr (Ann. Ch. Pharm. 94, 198) vorgeschlagenen Methode zur Bestimmung der Blausäure, welche nach Liebig (Ann. Ch. Pharm. 95, 118) keine genaue Resultate giebt. F.

Ueber die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung, der Dichtigkeit und dem Brechungsvermögen von Salzlösungen.

Von Fouqué.

(Compt. rend. 64, 121.)

Der Verf. hat untersucht, ob das Gesetz von Biot und Arago für Gasgemenge auch auf Salzlösungen anwendbar ist und wie sich der Brechungsindex und das Brechungsvermögen mit der Temperatur ändert. Eine grosse Anzahl von Versuchen ergaben folgende Resultate:

1. Der Brechungsindex von Flüssigkeiten ändert sich beträchtlich mit der Temperatur. Zwischen 10 und 95⁰ erreicht die Veränderung des Index für Salzlösungen stets die Höhe von Hundertsteln.

2. Die Veränderung des Index ist um so grösser, je concentrirter die Lösung ist.

3. Das Brechungsvermögen von Salzlösungen vermindert sich, wenn die Temperatur steigt. Diese Abnahme beträgt bei allen, vom Verf. untersuchten Flüssigkeiten ungefähr 0,001 zwischen 10 und 95⁰. Der mittlere Coëfficient, welcher diese Aenderung des Brechungsvermögens ausdrückt, nimmt in den meisten Fällen ab, wenn der Concentrationszustand der Lösung erhöht wird, zuweilen aber bleibt er stationär und zuweilen nimmt er sogar zu; in allen Fällen aber variirt er weit weniger als der Index mit dem Concentrationsgrade der Flüssigkeit.

4. Die Dispersion nimmt ab, wenn die Temperatur steigt. Die Differenz zwischen den Indices der Linien *a* und *b* des Wasserstoffspectrums vermindert sich ungefähr um 0,0003 zwischen den Grenzen von 10 und 95⁰ für Wasser und wässrige Lösungen.

5. Bei derselben Temperatur ist das Brechungsvermögen von Lösungen desselben Salzes um so geringer, je concentrirter die Lösungen sind. Für jedes gelöste Salz ist das Maximum des Brechungsvermögens gleich dem des destillirten Wassers (0,7812 bei 4⁰). Lösungen verschiedener Salze von gleicher Concentration haben keineswegs dasselbe Brechungsvermögen. Eine Chlorcalciumlösung z. B., deren Gehalt = 0,326 ist, besitzt noch ein stärkeres Brechungsvermögen, als eine siebenmal schwächere Lösung von salpetersaurem Kalk. Es existirt indess eine eigenthümliche Ausnahme von dieser Regel. Die Lösungen von Chlorlithium nämlich besitzen ein stärkeres Brechungsvermögen als das destillirte Wasser und dieses nimmt mit der Concentration zu. Diese Lösungen sind auch dadurch merkwürdig, dass ihr Ausdehnungscoëfficient, der geringer, als der des destillirten Wassers ist, bei beträchtlichen Aenderungen im Concentrationszustande nur wenig schwankt.

Das Gesetz von Biot und Arago ist, auf Salzlösungen angewandt, nicht absolut genau, aber für die meisten Lösungen passt es

ziemlich gut und liefert für jedes Salz eine characteristische Zahl, die das Brechungsvermögen ausdrückt. Unter 123 Lösungen, die der Verf. untersuchte, waren 16, bei denen die beobachtete Abweichung grösser, als der wahrscheinliche Fehler war und von diesen fand bei 14 wieder nur eine geringe Ueberschreitung dieser Fehlergrenze statt. Bei zwei Lösungen von Chlorzink aber war die Abweichung der berechneten und beobachteten Resultate so gross, dass sie nicht einem zufälligen Fehler zugeschrieben werden konnte. Die grosse Affinität des Chlorzinks zum Wasser und die Bildung verschiedener Hydrate in der Lösung erklären indess hinreichend diese scheinbare Anomalie. Von den Salzen, deren Lösungen untersucht wurden, haben nur zwei das Chlorlithium und das kohlensaure Lithion ein stärkeres Brechungsvermögen als das destillirte Wasser.

Ueber die Verwandlung der aromatischen Monamine in kohlenstoffreichere Säuren.

Von A. W. Hofmann.

(Akd. z. Berlin. 1866, 684.)

Bei der Destillation des secundären Anilinoxalats bildet sich nach Gerhardt als Hauptproduct Diphenyloxamid, während das Phenylformamid eigentlich nur als Nebenproduct auftritt:

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\left[\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N\right] = \left.\begin{matrix}(\text{Ꞓ}_2\Theta_2)''\\ (\text{Ꞓ}_6H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2H_2\Theta$$

Diphenyloxamid

Lässt man dagegen 1 Mol. Oxalsäure auf 1 Mol. Anilin (oder selbst 3 Mol. Oxalsäure auf 2 Mol. Anilin) einwirken und giebt rasch eine hohe Temperatur, so bildet sich fast nur Phenylformamid, der Verf. hält dies Verfahren für die zweckmässigste Art der Darstellung des Phenylformamids.

$$\left.\begin{matrix}(\text{Ꞓ}_2\Theta_2)''\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}H\Theta\\ \text{Ꞓ}_6H_5\\ H\end{matrix}\right\}N + H_2\Theta + \text{Ꞓ}\Theta_2$$

Phenylformamid

Das Destillat ist eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche auf Zusatz von starker Natronlauge alsbald zu der krystallinischen Verbindung von Phenylformamid und Natron erstarrt. Für die Darstellung des Methenyldiphenyldiamins (diese Zeitschr. N. F. 2, 161) ist dieses Rohproduct, welches stets noch Anilin enthält, hinlänglich rein. Man hat es nur mit Phosphortrichlorid zu behandeln.

Bei der Einwirkung der Oxalsäure auf Anilin bei hoher Tem-

peratur entsteht nebenbei eine nicht unbeträchtliche Menge anderer Verbindungen, nämlich Kohlenoxyd aus dem Phenylformamid:

$$\left.\begin{matrix} CHO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N + CO.$$

Phenylformamid Anilin

Ferner giebt Diphenyloxamid, Kohlenoxyd und Diphenylcarbamid:

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (C_6H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix} CO \\ (C_6H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N_2 + CO.$$

Das Diphenylcarbamid setzt sich in beträchtlicher Menge als ölgetränkte Krystallmasse im Retortenhalse an.

Neben den angeführten Verbindungen beobachtet man ferner Blausäure und erhitzt man das Destillat mit starker Salzsäure, so geht mit den Wasserdämpfen ein Oel über, das mit Natronlauge behandelt Ammoniak abgiebt. Der unzersetzte Theil des Oels erstarrt dann beim Erkalten besonders leicht in Berührung mit Salzsäure. Die salzsaure Lösung wird mit starker Salpetersäure tiefblau, daher man es mit Diphenylamin zu thun hat:

$$2\left[\left.\begin{matrix} CHO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}N\right] = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}N + CHN + H_2O.$$

Phenylformamid Diphenylamin Blausäure

Das mit Natronlauge vom Diphenylamin getrennte Oel des Destillats ist Benzonitril, aus dem leicht durch die Natronlauge Benzoësäure erhalten werden kann.

$$\left.\begin{matrix} CHO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}N = C_7H_5N + H_2O.$$

Phenylformamid Benzonitril

Hier ist der Uebergang aus der Benzolreihe in die Toluolreihe bewirkt.

Destillirt man 1 Mol. Toluidin und 1 Mol. Oxalsäure und destillirt wieder das reichlich Tolylformamid enthaltende Destillat mit starker Salzsäure und behandelt das übergehende Oel mit Natronlauge, so entweicht Ammoniak und aus der Lösung fällen Säuren Tolylsäure:

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix} CHO \\ C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\}N + H_2O + CO_2;$$

Toluidin Tolylformamid

$$\left.\begin{matrix} CHO \\ C_7N_7 \\ H \end{matrix}\right\}N = C_8H_7N + H_2O; \quad C_8H_7N + 2H_2O = C_8H_8O_2 + NH_3.$$

Tolylformamid Tolonitril

1 Mol. Naphtylamin mit etwas mehr als 1 Mol. Oxalsäure destillirt, lieferte ein halbflüssiges Destillat, offenbar ein Gemenge. Dieses Destillat wurde ohne weitere Untersuchung in einer Retorte mit starker Chlorwasserstoffsäure übergossen und alsdann mit einem lebhaften Dampfstrome behandelt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigten sich reichliche Mengen eines schwach gefärbten Oels von aromatischem Geruch, welches im Wasser untersank und allmälig krystallinisch erstarrte. Von der Flüssigkeit getrennt und mit Natronlauge gekocht, löste sich die ölige Verbindung unter Ammoniakentbindung fast vollständig und Salzsäure fällte aus der Lösung eine aus siedendem Wasser in prächtigen Nadeln krystallisirende Säure $\Theta_{11}H_8\Theta_2$. Diese Säure, die in demselben Verhältnisse zum Naphtalin steht wie die Benzoësäure zum Benzol, wird der Verf. genau untersuchen. Die vorstehende Arbeit wurde mit Hülfe des Herrn Cornelius O'Sullivan ausgeführt.

Vorläufige Mittheilung über eine neue Klasse organischer Säuren.

Von Peter Griess.

Das vor einiger Zeit (Ann. Ch. Pharm. 135, 121 oder diese Zeitschr. 1, 527) von mir kurz beschriebene Perbromid der Diazobenzoësäure zersetzt sich, wenn man es in Ammoniakflüssigkeit einträgt, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_7H_4N_2O_2,HBr,Br_2}_{\text{Perbromid}} + 4NH_3 = \underbrace{C_7H_5N_3O_2}_{\text{Neue Verbindung}} + 3H_4N,Br\ ^{1)}$$

Die neue Verbindung $C_7H_5N_3O_2$ krystallisirt in fast weissen, dünnen Blättchen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer löslich in kochendem und fast unlöslich in kaltem Wasser. Ihr Schmelzpunct liegt bei 160°. Beim Erhitzen auf dem Platinblech zersetzt sie sich unter schwacher Verpuffung. Sie zeigt den Character einer Säure und bildet gut characterisirte Salze. Das Silbersalz ist ein weisser amorpher Niederschlag, dem wahrscheinlich die Formel $C_7H_4AgN_3O_2$ zukommt.

Die Constitution dieser neuen säureartigen Verbindung lässt sich vielleicht am besten durch die Formel $\left.\begin{matrix}(C_7H_4N_2O_2)'' \\ H\end{matrix}\right\}N$ ausdrücken, weshalb man sie als Diazobenzoësäureimid bezeichnen könnte. Verbindungen von gleicher Zusammensetzung wie die vorerwähnte, entstehen, wenn man die Perbromide von Diazodracylsäure und Diazosalylsäure (aus Anthranilsäure) in ähnlicher Weise mit Ammoniak zersetzt. Die aus dem Perbromid der Diazodracylsäure entstehende Verbindung — Diazodracylsäureimid — krystallisirt ebenfalls in dün-

1) C = 12; O = 16.

nen Blättchen und zeigt auch in den meisten andern Beziehungen eine grosse Uebereinstimmung mit dem Diazobenzoësäureimid; ihr Schmelzpunct liegt jedoch beträchtlich höher — bei ungefähr 185°.

Die zweite, mit dem Diazobenzoësäureimid isomere Verbindung, das aus dem Perbromid der Diazosalylsäure entstehende Diazosalylsäureimid, ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in langen, beinahe weissen Nadeln, die bei 145° schmelzen und in flachen Gefässen schon bei 100° vollständig sublimirbar sind.

Ich habe schliesslich auch noch das Verhalten der Perbromide der Diazoanissäure und Diazohippursäure[1]) gegen Ammoniak untersucht und gefunden, dass hier wiederum den oben erwähnten analoge Zersetzungen eintreten. Aus dem Perbromid der Diazoanissäure entsteht so Diazoanissäureimid:

$$\underbrace{C_8H_6N_2O_3,HBr,Br_2}_{\text{Perbromid}} + 4NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_8H_6N_2O_3)'' \\ H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Diazoanissäureimid}} + 3H_4NBr,$$

welches in fahlgelben undeutlichen Krystallen erhalten wird.

Das nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_9H_7N_3O_3,HBrBr_2}_{\text{Perbromid der Diazohippursäure}} + 4NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_9H_7N_3O_3)'' \\ H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Neue Verbindung}} + 3H_4N,Br$$

entstehende Diazohippursäureimid krystallisirt in weissen schmalen Tafeln oder Nadeln. Auch diese beiden letzterwähnten neuen Verbindungen verhalten sich in fast jeder Hinsicht ganz analog gewöhnlichen organischen Säuren.

Ueber einige Verbindungen des Siliciums und die Analogie dieses Elementes mit dem Kohlenstoff.

Von C. Friedel und A. Ladenburg.

(Compt. rend. 64, 359.)

Die Verf. haben das von Wöhler und Buff (Ann. Ch. Pharm. 103, 218 und 104, 94) entdeckte Chlorür, welches beim Leiten von Salzsäuregas über erhitztes Silicium entsteht, in grösserer Menge dargestellt und durch wiederholte fractionirte Destillation gereinigt. Der Siedepunct desselben wurde bei 34° gefunden (Wöhler und Buff fanden 42°), sonst besass es alle von Wöhler und Buff beschriebenen Eigenschaften. Die Analyse ergab die Formel $SiCl_3H$. Die Dampfdichte wurde = 4,64 gefunden, während die berechnete 4,69

---

1) Dieses Perbromid wird durch Einwirkung von Brom und Bromwasserstoffsäure auf Salpetersäure-Diazohippursäure erhalten, ganz ähnlich den übrigen Perbromiden. Es krystallisirt in gelben Prismen.

beträgt. Chlor verwandelt es bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorsilicium $SiCl_4$. Andererseits wirkt Wasserstoff bei Glühhitze auf das Chlorsilicium ein und liefert eine kleine Menge des Chlorürs $SiCl_3H$. Brom ist auf die letztere Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, aber beim Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenen Röhren entfärbt sich das Gemisch und es entsteht unzweifelhaft eine Verbindung $SiCl_3Br$.

Lässt man das Chlorür $SiCl_3H$ auf absoluten Alkohol einwirken, der vorher noch durch eine längere Digestion mit Kieselsäure-Aether in zugeschmolzenen Röhren bei 100° und durch Abdestilliren gereinigt ist, so treten ähnliche Erscheinungen, wie bei der Darstellung der Kieselsäure-Aether auf. Der absolute Alkohol wurde durch einen mit Hahn versehenen Trichter langsam in das Chlorür fliessen gelassen. Es entwickelte sich viel Salzsäure und bei der Destillation ging unter 140° nur eine kleine Quantität von überschüssig zugesetztem Alkohol über. Das Product zwischen 140—170° wurde fractionirt und dadurch in 2 Substanzen zerlegt, von denen die eine bei 134—137°, die andere bei 165° siedete. Bei 170° blieb nur eine sehr unbedeutende Quantität in der Retorte. Der bei 165° siedende Theil war Kieselsäure-Aether, der von einer Verunreinigung des Chlorürs mit Chlorsilicium herrührte. Das bei 134—137° aufgefangene Destillat ist ein Aether von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}Si'''H\\3(\Theta_2H_5)\end{matrix}\right\}\Theta_3$, der zu dem Chlorür in demselben Verhältniss steht, wie der Kieselsäure-Aether zum Chlorsilicium. Es ist eine klare Flüssigkeit von einem angenehmen, an Kieselsäure-Aether erinnernden Geruche, unlöslich in Wasser, wird aber nach längerer Zeit von Feuchtigkeit zersetzt. Vom Kieselsäure-Aether unterscheidet sich dieser Aether durch die viel leichtere Entzündlichkeit seines Dampfes und durch die Eigenschaft beim Mischen mit alkoholischem Ammoniak Wasserstoff zu entwickeln. Bringt man ihn mit einem Stückchen Natrium in Berührung, so findet anfänglich eine schwache Gasentwicklung statt, wahrscheinlich in Folge der Einwirkung des Natriums auf eine kleine Quantität durch Feuchtigkeit entstandenen Alkohols. Erwärmt man, sobald diese erste Einwirkung aufgehört hat, gelinde, so beginnt die regelmässige Entwicklung eines Gases, welches reiner *Siliciumwasserstoff* ist. Die Verf. haben das Gas in einer Glocke über Quecksilber aufgefangen und mit Kalilauge in Berührung gebracht. Sofort fand Wasserstoffentwicklung statt und nach längerer Zeit hatte sich das ursprüngliche Gasvolumen vervierfacht und brannte nur noch mit einer nicht leuchtenden Flamme. Wenn die Kalilauge das Silicium zu $Si\Theta_2$ oxydirt, muss sie 4 Atome = 4 Vol. Wasserstoff entwickeln und wenn die 2 Vol. Gas sich zu 8 Vol. vergrössern, ist es erforderlich, dass diese 2 Vol. Gas 4 Atome = 4 Vol. Wasserstoffgas enthalten. Es folgt daraus, dass die Formel des Siliciumwasserstoffs SiH_4 ist, denn wäre sie SiH_2, so hätte sich das ursprüngliche Volumen nur verdreifachen können.

Gleichzeitig mit dem Siliciumwasserstoff bildet sich nur Kiesel-

säure-Aether; das Natrium bleibt blank und metallisch und bedeckt sich nur an einzelnen Stellen mit einem schwarzen Ueberzug. Die Reaction scheint demnach nach der Gleichung

$$4SiH(C_2H_5O)_3 = SiH_4 + 3Si(C_2H_5O)_4$$

zu verlaufen.

Der so erhaltene Siliciumwasserstoff entzündet sich nicht von selbst an der Luft, wenigstens nicht bei der Temperatur und dem Druck, bei welchem die Verf. arbeiteten. Wird das Gas aber in einer Röhre über einer Quecksilbersäule aufgefangen, die hinreicht, um den Druck bedeutend zu vermindern, so entzündet es sich, wenn man eine Luftblase hinzutreten lässt und scheidet amorphes braunes Silicium, gemengt mit Kieselsäure ab. Es scheint sich demnach ähnlich wie der Phosphorwasserstoff zu verhalten. Daraus erklärt sich, warum der Siliciumwasserstoff bald selbst entzündlich, bald nicht ist und warum das unreine und mit Wasserstoff gemengte Gas entzündlicher, als das reine zu sein scheint.

Der sauerstoffhaltige Körper, welcher sich bei der Einwirkung des Chlorürs $SiCl_3H$ auf Wasser von 0° bildet, scheint nach den Analysen der Verf. und denen von Wöhler nach der Formel $Si_2H_2O_3 = \left.\begin{matrix}SiHO\\SiHO\end{matrix}\right\} O$ zusammengesetzt zu sein.

Die Verf. machen auf die Analogie dieser Formeln mit denen der Kohlenstoffverbindungen aufmerksam. Das Chlorür $SiCl_3H$ entspricht dem Chloroform CCl_3H, der Aether $SiH(C_2H_5O)_3$ dem Aether $CH(C_2H_5O)_3$ von Kay und Williamson, der Siliciumwasserstoff SiH_4 dem Sumpfgas CH_4 und der Körper $Si_2H_2O_3$ dem unbekannten Anhydrid der Ameisensäure. Um diese Analogie hervorzuheben, schlagen die Verf. für die Verbindungen die Namen: *Silicichloroform, dreibasischer Siliciameisenäther* (éther siliciformique tribasique), *Siliciameisensäure-Anhydrid* (anhydride siliciformique), u. s. w. vor.

Ueber die Oxydationsproducte des Aethyl- und Diäthylbenzols.

Von Rudolph Fittig und J. Koenig.

In einer früheren Mittheilung (diese Zeitschr. N. F. 1, 6) hat der Eine von uns bereits angegeben, dass das Aethylbenzol bei der Oxydation mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure in Benzoësäure übergeht und dass gerade durch diese Reaction der Kohlenwasserstoff sich scharf von dem gleich zusammengesetzten Xylol oder Dimetylbenzol unterscheidet. Dieses Verhalten des Aethylbenzols lässt sich am leichtesten erklären, wenn man annimmt, dass dasselbe zuerst in derselben Weise wie das Toluol oxydirt wird und dadurch in Alphatoluylsäure übergeht

$$C_6H_5(CH_3) + 3O = C_6H_5(CO_2H)$$
Toluol Benzoësäure

$$C_6H_5[CH_2(CH_3)] + 3O = C_6H_5[CH_2(CO_2H)],$$
Aethylbenzol Alphatoluylsäure

dass aber diese Säure bei weiterer Einwirkung der Chromsäure, wie die directen Versuche von Möller und Strecker gezeigt haben, unter Abspaltung von Kohlenstoff in Benzoësäure verwandelt wird. Da die verdünnte Salpetersäure im Allgemeinen weniger energisch als die Chromsäure auf die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe einwirkt, so war es möglich, dass bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure die Reaction bei der Alphatoluylsäure inne halten würde und wenn auch das Verhalten des Cumols aus der Cuminsäure und des Cymols dieses nicht gerade wahrscheinlich machte, so schien uns der directe Versuch doch von Wichtigkeit. Wir haben gefunden, dass das Aethylbenzol beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure leicht oxydirt wird, dass hierbei aber, abgesehen von einer kleinen Menge einer Nitrosäure nur Benzoësäure gebildet wird, die, auf die gewöhnliche Weise gereinigt, keine Spur von Alphatoluylsäure beigemengt enthielt.

Das *Monobromäthylbenzol* liefert ebenfalls bei der Oxydation kein Derivat der Alphatoluylsäure, sondern *Bromdracylsäure*. Die mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erhaltene Säure besass alle Eigenschaften der von Hübner und Philipp (diese Zeitschr. N. F. 2, 242) aus Bromtoluol dargestellten Verbindung. Sie krystallisirte aus Aether in feinen Nadeln, deren Schmelzpunct bei 251° lag, war in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser etwas löslich. Das *Baryumsalz* $Ba2(C_7H_4BrO_2)$ krystallisirte aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in farblosen, wasserfreien Blättchen. Das *Calciumsalz* $Ca2(C_7H_4BrO_2)$ bildet sternförmig gruppirte feine Nadeln. Es ist in Wasser noch leichter löslich, als das Baryumsalz und enthält wahrscheinlich 2 Mol. Krystallwasser, von dem aber ein Theil schon über Schwefelsäure entweicht. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz hatte die Zusammensetzung $Ca2(C_7H_4BrO_2) + 1\frac{1}{2} H_2O$. — Um die Identität unserer Säure mit der Bromdracylsäure noch sicherer nachzuweisen, haben wir sie mit rauchender Salpetersäure behandelt. Sie wurde dadurch leicht in eine Nitrosäure verwandelt, welche die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der *Nitrobromdracylsäure* $C_7H_4Br(NO_2)O_2$ besass und wie diese bei 198° schmolz. — Es folgt aus diesen Versuchen, dass das Aethyl im Aethylbenzol dem substituirend eintretenden Bromatom dieselbe Stelle anweist, wie das Methyl im Toluol, d. h. dass im Bromäthylbenzol dasselbe Wasserstoffatom des Benzolrestes durch Brom ersetzt ist, wie im Bromtoluol.

Das *Diäthylbenzol* verhält sich bei der Oxydation vollständig so, wie es das von dem Einen von uns aufgefundene Gesetz voraussehen lässt. Beim Behandeln mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure entsteht nur Terephtalsäure

$$C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\ C_2H_5\end{cases} + 12O = C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\ CO_2H\end{cases} + 2CO_2 + 4H_2O$$

Diäthylbenzol Terephtalsäure

Der sich abspaltende Kohlenstoff entweicht zum grössten Theil als Kohlensäure, jedoch scheint sich auch eine sehr kleine Quantität Essigsäure zu bilden. — Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure dagegen wird, ähnlich wie bei der Oxydation des Xylols, nur das eine Aethylatom oxydirt und es entsteht eine mit der Xylylsäure isomerische Säure:

$$C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\ C_2H_5\end{cases} + 6O = C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\ C_2H_5\end{cases} + CO_2 + 2H_2O$$

Man erhält diese Säure, welche wir *Aethylbenzoësäure* nennen, durch zweitägiges Kochen des reinen Diäthylbenzols mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. conc. Säure von 1,4 spec. Gewicht und 2 Vol. Wasser). Durch Destillation mit den Wasserdämpfen und kurzes Behandeln mit Zinn und Salzsäure lässt sie sich leicht von etwas gleichzeitig gebildeter Nitrosäure befreien. Die reine Aethylbenzoësäure krystallisirt aus Wasser in farblosen, fächerartig vereinigten Blättchen, aus Alkohol in dünnen Prismen. Sie ist in heissem Wasser ziemlich, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. Ihr Schmelzpunct liegt bei 110—111°.

Aethylbenzoësaures Baryum $Ba2(C_9H_9O_2) + 4\ H_2O$ krystallisirt in concentrisch gruppirten feinen farblosen Blättchen, welche in Wasser leicht löslich sind und über Schwefelsäure verwittern.

Aethylbenzoësaures Calcium $Ca2(C_9H_9O_2) + 4H_2O$ scheidet sich aus der concentrirten Lösung in feinen federförmigen, zu Büscheln vereinigten, farblosen Krystallen ab.

Aethylbenzoësaures Silber $Ag, C_9H_9O_2$ ist ein voluminöser weisser Niederschlag, der aus siedendem Wasser, worin er sehr schwer löslich ist, in feinen, farblosen Nadeln krystallisirt.

Aethylbenzoësaures Kupfer $Cu2(C_9H_9O_2)$ ist ein hellblauer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Die Aethylbenzoësäure ist verschieden von allen bis jetzt bekannten Säuren von gleicher Zusammensetzung. Wahrscheinlich identisch mit ihr wird aber die Säure sein, welche Kekulé erhalten wird, wenn der von ihm angekündigte synthetische Versuch, Behandlung des Bromäthylbenzols mit Natrium und Kohlensäure, gelingt. Die Aethylbenzoësäure entspricht der Bromdracylsäure, sie kann als Bromdracylsäure betrachtet werden, in welcher das Brom durch Aethyl ersetzt ist. Vielleicht wäre deshalb der Name Aethyldracylsäure passender, denn es ist möglich, dass eine aus der Brombenzoësäure oder nach dem Verfahren von Frankland und Duppa aus dem Benzoë-Aether mit Natrium und Jodäthyl dargestellte Säure etwas verschieden von unserer Säure ist. Nach unseren bisherigen Erfahrungen scheint indess die verschiedene Stellung des Alkoholradicals zu dem CO_2H keinen Einfluss auf die Eigenschaften der Säure auszuüben, denn die aus

dem synthetischen Methyltoluol entstehende Toluylsäure, welche als Bromdracylsäure betrachtet werden muss, in der das Brom durch Methyl ersetzt ist, besitzt nach den Versuchen des Herrn L. Mattheides dieselben Eigenschaften und genau denselben Schmelzpunct, wie die aus Xylol erhaltene Säure. Die Substitutionsproducte des synthetischen Methyltoluols dagegen sind etwas verschieden von denen des Xylols. Ueber diese Versuche soll später berichtet werden.

Bei weiterer Oxydation geht die Aethylbenzoësäure unter abermaliger Abspaltung von Kohlenstoff in Terephtalsäure über. Dieses folgt schon aus dem Verhalten des Diäthylbenzols gegen Chromsäure, aber auch Salpetersäure kann diese weitere Oxydation veranlassen. Wendet man eine Säure von der oben angegebenen Concentration an, so bildet sich ausser etwas Nitrosäure nur Aethylbenzoësäure; ist die Salpetersäure aber nur wenig concentrirter, so entsteht gleichzeitig Terephtalsäure. Wir haben die auf diese Weise gebildete Säure, nach Entfernung der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure und Abdestilliren der Aethylbenzoësäure mit den Wasserdämpfen, in vollständig reinem Zustande erhalten.

Ueber die phosphorige Säure und deren Salze.

Von Rammelsberg.

(Akad. z. Berlin. 1866, 537. [August].)

Ueber die Constitution der phosphorigen Säure ist man trotz der Untersuchungen von H. Rose und Würtz noch nicht vollständig im Klaren; ja einige Angaben der beiden Forscher stehen mit einander im Widerspruch. Der Verf. hat daher diesen Gegenstand einer nähern Untersuchung unterzogen und namentlich den Wasserstoffgehalt in den phosphorigsauren Salzen sowie die Rückstände, welche dieselben beim Glühen in verschlossenen Gefässen hinterlassen, genau zu bestimmen versucht. Bei der Darstellung der Salze sind die von H. Rose angegebenen Methoden befolgt. Die bei 200—300° getrockneten Salze von Baryt, Strontian und Kalk sind

$$H_4Ba_2P_2\Theta_7,\ H_4Sr_2P_2\Theta_7,\ H_4Ca_2P_2\Theta_7$$

und geben bei weiterem Erhitzen kein Wasser. — Phosphorigsaures Kadmium. Das lufttrockne Salz ist $2HCdP\Theta_3 + 3$ aq. — Phosphorigsaures Mangan ist lufttrocken $HMnP\Theta_3 +$ aq. Phosphorigsaures Kobalt: $HCoP\Theta_3 + 2$ aq. Phosphorigsaures Eisen: $H_3FeP_3\Theta_9 +$ 9 aq. Während die vorstehenden Salze von verschiedener Darstellung stets dieselbe Formel ergaben, hat der Verf. beim Zink-, Nickel- und Magnesiasalz nicht dieselben Resultate erhalten und er betrachtet die Untersuchung der letzteren Salze noch nicht für abgeschlossen. —

Das Baryt-, Strontian- und Kalksalz zersetzt sich beim Glühen in Pyrophosphate und Wasserstoff, was schon H. Rose gezeigt hat. Die Salze von Blei, Mangan, Kobalt, Kadmium und Zink in getrocknetem Zustande erhitzt, zersetzen sich nach der Gleichung: $7HRP\Theta_3 = 3R_2P_2\Theta_7 + RP + H_7$, während die wasserhaltigen Salze nach H. Rose ein Gasgemenge von H_3P und H_2 mit Zurücklassung eines basischen Phosphats geben. Wenn man in den getrockneten phosphorigsauren Salzen, welche kein Wasser mehr abgeben, das Metall durch Wasserstoff ersetzt, so erhält man zwei oder wahrscheinlich drei verschiedene phosphorige Säuren, nämlich:

I. $H_3P\Theta_3$,
II. $H_8P_2\Theta_7 = 2H_3P\Theta_3 + H_2\Theta$,
III. $H_5P\Theta_4 = H_3P\Theta_3 + H_2\Theta$.

Diese Säuren ständen in demselben Verhältniss wie Meta-, Pyro- und gewöhnliche Phosphorsäure:

I. $\left.\begin{matrix}H_2\\HP\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2$ und $\left.\begin{matrix}H\\P\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Meta-Phosphorsäure,

II. $\left.\begin{matrix}H_6\\2HP\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_5$ und $\left.\begin{matrix}H_4\\2P\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_5$ Pyro-Phosphorsäure,

III. $\left.\begin{matrix}H_4\\HP\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_3$ und $\left.\begin{matrix}H_3\\P\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Phosphorsäure.

Ueber die Eigenschaft des Jodsilbers sich in der Hitze zusammenzuziehen und in der Kälte auszudehnen.

Von H. Fizeau.

(Compt. rend. 64, 314.)

Die Chlorüre von Kalium, Natrium, Ammonium und Silber, die Bromüre von Kalium und Silber, die Jodüre von Kalium, Quecksilber, Blei und Cadmium besitzen die allgemeine Eigenschaft der meisten Körper, beim Erhitzen an Volumen zuzunehmen und diese Zunahme ist selbst beträchtlicher, als bei den am meisten ausdehnbaren Metallen Zink und Blei. Das Jodsilber aber bildet eine merkwürdige Ausnahme, es vermindert sein Volumen, wenn die Temperatur steigt und dehnt sich aus, wenn die Temperatur abnimmt. Diese Erscheinung zeigt sich vollständig regelmässig zwischen den Temperaturgrenzen — 10° und + 70° und da das Jodsilber erst gegen 400° schmilzt, so kann dieselbe nicht den Unregelmässigkeiten zugeschrieben werden, welche manche Körper in der Nähe ihres Schmelzpunctes zeigen. Der Ausdehnungscoëfficient des Jodsilbers ist demnach zwischen — 10° und

+ 70° negativ und der Werth desselben wird beträchtlich höher, je mehr die Temperatur zwischen diesen Grenzen steigt, so dass also die Contraction mit der Temperatur mehr und mehr zunimmt. Die Versuche wurden mit geschmolzenem Jodsilber und mit einem von Deville dargestellten, 3 Grm. schweren Jodsilberkrystall angestellt. Der negative Coëfficient der linearen Ausdehnung für 1° wurde = — 0,00000139 gefunden.

Ueber die Eigenschaften des Jodsilbers.

Von H. Sainte-Claire Deville.

(Compt. rend. 64, 323.)

Jodwasserstoffsäure, namentlich wenn sie concentrirt und gelinde erwärmt ist, löst das Silber unter Wasserstoffentwicklung auf. Die Reaction ist so heftig, dass die Flüssigkeit zuweilen aus dem Gefäss herausgeschleudert wird. Es bildet sich anfänglich Jodwasserstoff-Jodsilber (AgJ,HJ). Bringt man die Lösung dieses sauren Salzes mit Silber in Blattform oder mit der Luft in Berührung, so erhält man mit einer ausserordentlichen Leichtigkeit schöne Krystalle von Jodsilber. — Uebergiesst man trocknes Chlorsilber mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so findet Erhitzung, wie beim Löschen von Aetzkalk statt; es entwickelt sich Salzsäure und das so gebildete Jodsilber kann in einem Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure gelöst, und zur Darstellung der Krystalle benutzt werden. — Die Jodwasserstoffsäure zersetzt auch das Bromsilber und die Bromwasserstoffsäure verwandelt das Chlorsilber in Bromsilber. — Bringt man geschmolzenes Jodsilber mit einem Quecksilberkügelchen und einer leitenden Flüssigkeit, z. B. Salzsäure oder Jodkalium zusammen, so verwandelt sich die Quecksilberkugel nach und nach in Amalgam, welches beim Erhitzen einen beträchtlichen Rückstand von Silber lässt. — Bringt man dagegen eine Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium mit Silber in Blattform zusammen und erhitzt in zugeschmolzenen Röhren jeden Tag auf 100°, so erhält man nach und nach eine reichliche Krystallisation von hexagonalem Jodsilber, dann Silberamalgam in den bekannten regelmässigen Formen und schliesslich ein silberhaltiges Quecksilber. Ob das Quecksilber, wenn der Versuch mehrere Jahre fortgesetzt wird, vollständig ausgefällt wird, kann der Verf. noch nicht sagen, da der Versuch erst vor ungefähr einem Jahre begonnen hat.[1]) — Bringt

1) Dieser Versuch gehört zu einer Arbeit, welche der Verf. mit Debray vor 3 Jahren begonnen hat. Jeden Tag wird eine grosse Anzahl von Röhren, welche sehr verschiedenartige Gemenge enthalten, in einem eigenen Apparate der Hitze des siedenden Wassers ausgesetzt. Schon jetzt haben diese Versuche sehr schön krystallisirte Producte und zahlreiche künstliche Mineralien geliefert, welche später beschrieben werden sollen.

man ein Silberblättchen in den noch nicht zersetzten Dampf von reinem Quecksilberjodid, so verschwindet es, sobald es die Temperatur des Dampfes angenommen hat, sehr rasch, verwandelt sich unter Wärmeentwicklung in Jodsilber und an den kälteren Theilen des Apparates setzt sich metallisches Quecksilber ab. — Alle diese Erscheinungen sind scheinbar im Widerspruch mit dem, was man sich gewöhnlich unter Affinitäten des Silbers, Quecksilbers, Jods und der Jodwasserstoffsäure vorstellt. — Dieselben Anomalien zeigen sich bei den physikalischen Eigenschaften. Das gefällte Jodsilber hat bei 0° das spec. Gewicht 5,807, das geschmolzene 5,687, das des krystallisirten wurde einmal = 5,544, ein anderesmal = 5,470 gefunden. Es ist demnach das amorphe gefällte Jodsilber dichter, als das geschmolzene und dieses wieder dichter als das krystallisirte. Der Verf. macht darauf aufmerksam, wie diese Beobachtungen durch die Versuche von Fizeau eine sehr einfache Erklärung finden und wie sie andererseits diesen als vorzügliche Bestätigung dienen.

Ueber einige neue Derivate des Valerylens und die Polymeren desselben.

Von E. Reboul.

(Compt. rend. 64, 284 und 419.)

1. *Chlorhydrate des Valerylens.* In der Kälte scheint das Valerylen sich nur sehr langsam mit rauchender Salzsäure zu verbinden, aber in zugeschmolzenen Röhren bei 100° findet rasch Vereinigung statt. Der Kohlenwasserstoff färbt sich allmälig violettbraun. Nach 8 Stunden wurden die Röhren geöffnet, die obere, gefärbte Schicht abgehoben, mit Wasser gewaschen, getrocknet und fractionirt destillirt. Zuerst ging unverändertes Valerylen, dann gegen 100° das Monochlorhydrat und bei 150—152° das Dichlorhydrat über. Ein kleinerer Theil des Valerylens war in polymere Verbindungen verwandelt. Das *Monochlorhydrat des Valerylens* C_5H_8HCl ist ein leicht bewegliches Liquidum, unlöslich in Wasser und leichter als dieses. Es riecht dem Chloramyl ähnlich, aber stärker und unangenehmer und siedet gegen 100°. — Das *Dichlorhydrat* $C_5H_8,2HCl$ siedet zwischen 150 und 152°; es ist schwerer als Wasser und unlöslich darin. Es hält immer noch kleine Mengen der vorigen Verbindung zurück, von denen der Verf. es nicht trennen konnte.

2. *Bromhydrate.* Diese sind schon früher beschrieben (s. diese Zeitschr. 1864, 420). Das Monobromhydrat siedet gegen 115°, das Dibromhydrat gegen 180° unter Verlust von etwas Bromwasserstoff.

3. *Jodhydrate.* Rauchende Jodwasserstoffsäure vereinigt sich beim Schütteln direct mit dem Valerylen und liefert 2 Verbindungen, von

denen nur das Monojodhydrat C_5H_8,HJ in reinem Zustande dargestellt wurde. Es ist flüssig, schwerer als Wasser, unlöslich darin und siedet bei 140—142°.

4. *Acetate.* Das Dibromhydrat wurde 8 Stunden nach der Methode von Würtz mit einem kleinen Ueberschuss von essigsaurem Silber (im Aether vertheilt) in zugeschmolzenen Gefässen auf 100° erhitzt. Das vom Bromsilber und Aether befreite Product enthielt Essigsäure, ein Monoacetat und ein Diacetat. Zur Reindarstellung des *Monoacetats* $C_5H_8\begin{cases}H\\C_2H_3O_2\end{cases}$ wurde das zwischen 120 und 145° aufgefangene Destillat mit kohlensaurem Natron bis zur Sättigung der freien Säure versetzt und das ungelöst gebliebene Liquidum mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Es ist ein leicht bewegliches Liquidum, leichter als Wasser, unlöslich darin und besitzt einen der Birnessenz ähnlichen, aber penetranteren Geruch. Es siedet gegen 135°. Beim Behandeln mit pulverisirtem festen Kalihydrat liefert es eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die leichter als Wasser und unlöslich darin ist und gegen 115—120° siedet. Diese ist das dem Amylenhydrat entsprechende *Valerylenhydrat.* Natrium greift es unter Wasserstoffentwicklung an und bildet ein festes Derivat, welches von Wasser unter Rückbildung des Pseudoalkohols zersetzt wird. — Das *Valerylen-Diacetat* $C_5H_8\begin{cases}H_2\\2(C_2H_3O_2)\end{cases}$ ist etwas dickflüssiger, unlöslich in Wasser und siedet gegen 205°. Kalihydrat verseift es und liefert essigsaures Kali und wahrscheinlich ein Dihydrat des Valerylens.

Das Valerylen liefert demnach zwei Reihen von Verbindungen, welche vollständig den von Würtz beim Diallyl entdeckten analog sind, aber das Diallyl scheint mit dem Valerylen nicht wirklich homolog zu sein.

5. *Polymere des Valerylens.* Concentrirte Schwefelsäure wirkt beim Schütteln sehr heftig auf das Valerylen ein. Die Erhitzung ist so stark, dass man den Kohlenwasserstoff nur nach und nach zusetzen darf und jedesmal vorher wieder erkalten lassen muss. Anfänglich scheint Lösung stattzufinden, aber sehr bald scheidet sich eine intensiv violettroth gefärbte ölige Schicht ab. Man fügt Wasser hinzu, schüttelt und wäscht die abgegossene obere Schicht mit Kalilauge oder kohlensaurem Kali. Dadurch verschwindet die Farbe fast vollständig. Die von dem Oel getrennte Schwefelsäure liefert, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, nur eine sehr unbedeutende Menge eines hygroskopischen Salzes. Das abgehobene, gelb gefärbte Oel gab bei fractionirter Destillation:

1. Ein leicht bewegliches Liquidum, leichter als Wasser, welches bei 175—177° siedet und einen starken, an Pfeffermünz- und Terpentinöl erinnernden Geruch besitzt. Die Analysen ergaben die Formel $2(C_5H_8)H_2O$. Es ist demnach ein Hydrat des Divalerylens, vielleicht der Aether des Valerylenmonohydrats.

2. Eine ölige, gelbliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche

bei 265—275° siedet, bei 15° das spec. Gewicht 0,862 hat und dem Terpentinöl ähnlich riecht. Es hat die Zusammensetzung des Terpentinöls und des Valerylens. Der Siedepunct macht es wahrscheinlich, dass die Verbindung *Trivalerylen* $3(C_5H_8) = C_{15}H_{24}$ ist.

Es sind dieses nicht die einzigen Polymeren des Valerylens, welche sich bilden, denn bei fortgesetzter Destillation steigt der Siedepunct beständig und es geht eine immer dicker ölig werdende Flüssigkeit über und bei 350° bleibt im Destillationsgefässe ein beträchtlicher Rückstand, welcher beim Erkalten sich in eine halbdurchsichtige, gelbbraune, fast feste Masse verwandelt.

Schwefelsäure, welche mit 1/3 ihres Volumens Wasser verdünnt ist, wirkt wie concentrirte, aber weniger energisch. Bei Anwendung einer stärker verdünnten Säure (mit nahezu dem gleichen Volumen Wasser) findet die Erhitzung erst nach einiger Zeit und nach oft wiederholtem Schütteln statt. Man kann mit dieser Säure die ganze Menge des Valerylens auf einmal behandeln, wenn man nur ein wenig abkühlt, sobald das Gefäss zu heiss wird. Je verdünnter die Säure ist, um so reicher ist das Product an dem Aether $2(C_5H_8)H_2O$ und an Trivalerylen und um so ärmer an höheren Condensationsproducten. In keinem Falle aber, wie verdünnt die Säure auch ist, bildet sich das Valerylenhydrat oder das Divalerylen.

Chlorzink führt bei 160—180° das Valerylen in dieselben polymeren Verbindungen über.

Derivate des Rosanilins.

Von Hugo Schiff.

(Compt. rend. 64, 182.)

Die Aldehyde der Fettsäuren bilden mit dem Rosanilin ähnliche Verbindungen, wie die aromatischen Aldehyde (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 549), aber diese lassen sich nicht durch directe Einwirkung der Aldehyde in reinem Zustande erhalten. Als Ausgangspunct dient das schwefligsaure Rosanilin, ein krystallisirtes Salz, welches man direct mit dem Hydrat der Base erhält und welches alle die physikalischen und chemischen Eigenschaften der andern Rosanilinsalze besitzt. — Dieses Sulfit löst sich leicht in wässriger schwefliger Säure und die gelbe Lösung enthält dann ein Leukanilinsalz und ein farbloses und nicht krystallisirbares Polysulfit des Rosanilins (vergl. diese Zeitchr. N. F. 2, 675). Das schwefligsaure Rosanilin verbindet sich nicht direct mit Aldehyden. Aber wenn man eine verdünnte schwefligsaure Lösung dieses Salzes oder irgend eines andern Rosanilinsalzes mit einigen Tropfen eines Aldehyds schüttelt, so entwickelt sich schweflige Säure, die Lösung färbt sich anfänglich roth, dann violett und

scheidet allmälig einen aus kleinen kupfervioletten Schuppen bestehenden Niederschlag ab. Behandelt man so die verdünnten schwefligsauren Lösungen von essigsaurem oder salzsaurem Rosanilin mehrmals nach einander mit kleinen Quantitäten Bittermandelöl, Oenanthol oder Valeraldehyd und trägt Sorge, dass das Rosanilinsalz stets in geringem Ueberschuss bleibt, so erhält man die essigsauren oder salzsauren Salze der neuen Basen

$$N_3\left\{\begin{matrix} C_{20}H_{16} \\ H_3 \end{matrix}\right. \qquad N_3\left\{\begin{matrix} C_{20}H_{16} \\ C_7H_6 \\ H \end{matrix}\right. \qquad N_3\left\{\begin{matrix} C_{20}H_{16} \\ C_7H_{14} \\ H \end{matrix}\right. \qquad N_3\left\{\begin{matrix} C_{20}H_{16} \\ C_5H_{10} \\ H \end{matrix}\right.$$

Rosanilin — Benzyliden-Rosanilin — Oenanthyliden-Rosanilin — Valeryliden-Rosanilin

Diese Salze enthalten ein Aeq. Säure, Salze mit 3 Aeq. Säure konnten nicht dargestellt werden. Die Oenanthyliden-Verbindung liefert ein kupferrothes Arseniat $C_{27}H_{31}N_3,AsHO_3$ und ein gelbes Chlorplatinat $C_{27}H_{31}N_3,H_2Pt_2Cl_6$. Das typische Wasserstoffatom in diesen Basen kann durch Aethyl ersetzt werden, wenn man bei 100° Jodäthyl auf die alkoholische Lösung einwirken lässt oder diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit kleinen Mengen Jod und Phosphor d. i. mit Jodäthyl im status nascendi behandelt. Das letztere Verfahren ist auch zur Aethylsubstitution im Rosanilin sehr geeignet. — Die alkoholischen Lösungen der Aethyl-Oenanthyliden-Rosanilinsalze sind blauviolett gefärbt. Die Salze aller dieser Basen sind unlöslich in Aether, in Wasser und in verdünnten Säuren, aber leicht und mit violettblauer Farbe löslich in Alkohol. Die früher (diese Zeitschr. N. F. 1, 550) beschriebene Triönanthyliden-Verbindung kann betrachtet werden als eine Vereinigung von zwei Molecülen der Monoönanthyliden-Verbindung durch einen dritten Oenantholrest:

$$2N_3\left\{\begin{matrix} C_{20}H_{16} \\ C_7H_{14} \\ H \end{matrix}\right. + C_7H_{14}O = H_2O + N_3\left\{\begin{matrix} C_{20}H_{16}, C_{20}H_{16} \\ C_7H_{14}, C_7H_{14} \\ C_7H_{14} \end{matrix}\right\}N_3.$$

Daraus erklärt sich auch die leichte Zersetzbarkeit dieser Verbindung bei nur wenig erhöhter Temperatur. Die Monoönanthyliden-Verbindung erträgt 100°, ohne sich zu zersetzen, bei Gegenwart von überschüssigem Oenanthol aber wird sie schon bei 50° zersetzt.

Die blauen und violetten Farbstoffe, welche man durch Einwirkung der Bromüre des Terebens und Aethylens auf das Rosanilin erhalten hat, besitzen wahrscheinlich eine ähnliche Constitution, wie die oben beschriebenen Basen und es wird ohne Zweifel Isomerie zwischen dem mit Aethylenbromür und dem mit Acetaldehyd erhaltenen Substitutionsproduct stattfinden.

Beiträge zur Kenntniss des Pseudomorphins.

Von O. Hesse.

(Ann. Ch. Pharm. 141, 87.)

Die Darstellung des von Pelletier (Ann. Ch. Pharm. 16, 49) im Opium entdeckten, von andern Forschern in Zweifel gezogenen Pseudomorphins wird am besten mit der Darstellung des Morphins nach dem bekannten Verfahren von Gregory verbunden. Vermischt man das gereinigte Gemisch von salzsaurem Morphin, Codein u. s. w. in alkoholischer Lösung mit einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak, so wird das Morphin gefällt, das Pseudomorphin bleibt in Lösung; diese wird mit Salzsäure schwach angesäuert und nach dem Abdestilliren des Alkohols durch ein Kohlenfilter filtrirt. Im klaren, meist noch gefärbten Filtrat entsteht durch Ammoniak ein voluminöser, vorzugsweise aus Pseudomorphin bestehender Niederschlag, der so gut als möglich mit Wasser gewaschen, in Essigsäure gelöst, und wieder durch soviel Ammoniak, dass die Lösung nach der Fällung blaues Lackmuspapier eben röthet, gefällt. Zur völligen Reinigung wird das gut krystallisirende salzsaure Salz dargestellt, durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und die Lösung desselben in viel heissem Wasser durch Ammoniak gefällt.

Das in vorstehender Weise erhaltene Pseudomorphin ist ein fein krystallinischer weisser Niederschlag, der in irgend einer Flüssigkeit vertheilt, seideglänzend erscheint; seideglänzend erscheint auch die abfiltrirte Substanz bei einem gewissen Grade der Trocknung, während sie bei längerem Verweilen im Exsiccator matt weisse Stücke bildet, die in Wasser vertheilt wieder Seideglanz annehmen. Das aus kalter Salzlösung gefällte Alkaloid ist dem Thonerdehydrat ähnlich, verstopft leicht die Poren des Filters, und trocknet zu einer matt weissen, schliesslich durchscheinend hornartigen Masse ein. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, verdünnter Schwefelsäure, Sodalösung, löst sich dagegen leicht in ätzenden Alkalien und weingeistigem Ammoniak, wenig in Kalkmilch und in wässrigem Ammoniak. Es scheint nicht alkalisch zu reagiren, indem es unfähig ist, die geringste Menge Salzsäure zu neutralisiren. Concentrirte Salpetersäure löst das Alkaloid und dessen Salze mit intensiv orangerother Farbe, die allmälig in gelb übergeht; concentrirte Schwefelsäure löst es allmälig mit olivengrüner Farbe; durch Eisenchlorid entsteht eine blaue Färbung. Alkaloid und Salze sind geschmacklos. — Bei 120° ist das Alkaloid wasserfrei; bei dieser Temperatur getrocknet absorbirt es an feuchter Luft in kurzer Zeit 6—7 Proc. Wasser; daraus und aus dem Umstande, dass die getrocknete matt weisse Substanz Seideglanz annimmt, wenn sie in Wasser gebracht wird, erscheint es dem Verf. wahrscheinlich, dass das krystallisirte Alkaloid ein Molec. Krystallwasser (—5,6 Proc. nach der Rechnung) ent-

hält. — In höherer Temperatur zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen; wird es auf Platinblech erhitzt, so schlagen bald russende Flämmchen aus der Masse hervor, und es bleibt ein nur sehr schwer vollständig verbrennlicher Rückstand; letzterer Umstand erklärt, weshalb Pelletier's Analysen bedeutend von denen des Verf. differiren.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Alkaloids ergab die Formel $\Theta_{17}H_{19}N\Theta_4$. Das Pseudomorphin enthält demnach 1 At. Sauerstoff mehr als das Morphin, scheint indessen nicht ein durch die Darstellung aus dem Morphin entstehendes Product zu sein, indem manches Opium constant 0,02 Proc., anderes dagegen nur Spuren des Alkaloids liefert; auch giebt Morphin, derselben Behandlung wie das Opium unterworfen, kein Pseudomorphin. Dagegen ist Verf. der Ansicht, dass das Pseudomorphin identisch ist mit Schützenberger's Oxymorphin (diese Zeitschr. N. F. 1, 643), obwohl das Chlorid des letzteren bitter schmecken soll.

Salzsaures Pseudomorphin, $\Theta_{17}H_{19}N\Theta_4HCl + H_2\Theta$; krystallinisches weisses Pulver, das beim Concentriren der stark sauer reagirenden wässrigen Lösung sich in losen Häufchen abscheidet; unlöslich in Alkohol und verdünnter Schwefelsäure, löslich in 70 Thl. Wasser von 20°. Die wässrige Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben, amorphen, in Salzsäure etwas löslichen Niederschlag $2(\Theta_{17}H_{19}N\Theta_4,HCl),PtCl_4$. — Die andern Salze sind leicht aus dem salzsauren durch doppelte Zersetzung zu erhalten.

Schwefelsaures Pseudomorphin, $2\Theta_{17}H_{19}N\Theta_4,S\Theta_4H_2 + 6H_2\Theta$. Kleine, weisse, dem Gyps ähnliche Blättchen; am besten aus dem salzsauren Salze durch Natriumsulphat zu erhalten; etwas freie Schwefelsäure beschleunigt die Abscheidung. Schwerlöslich in heisser verdünnter Salzsäure und in kochendem Wasser; löslich in 422 Thl. Wasser von 20°, die Lösung reagirt sauer; fast unlöslich in verdünnter Schwefelsäure, ganz unlöslich in Alkohol und Aether.

Oxalsaures Pseudomorphin, $2\Theta_{17}H_{19}N\Theta_4,\Theta_2\Theta_4H_2 + 6H_2\Theta$. Kleine weisse Prismen, aus dem salzsauren Salze durch oxalsaures Ammoniak zu erhalten, löslich in 1940 Thl. Wasser von 20°, schwerlöslich in heissem Wasser; die Lösung reagirt sauer.

Das weinsaure Salz bildet Prismen, das salpetersaure glänzende Blättchen, das chromsaure gelbe Prismen, das jodwasserstoffsaure blassgelbe Prismen, alle schwerlöslich in Wasser. Das Golddoppelsalz ist ein gelber amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Salzsäure. Das Quecksilberdoppelsalz bildet kleine farblose Prismen, äusserst schwerlöslich in Salzsäure. — Die letzteren Salze sind nicht analysirt.

Ueber das Verhalten der Kaliumpermanganatlösung gegen Wasserstoffperoxyd.

Von Ludwig Swiontkowski,
Assistent der Chemie am Polytechnikum zu Carlsruhe.

(Ann. Ch. Pharm. 141, 205.)

Weltzien (Compt. rend. 62, 642; Ann. Ch. Pharm. 138, 138) giebt an, dass bei Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Kaliumpermanganat sofort ein brauner Niederschlag entstehe, den er auf Grund einiger annähernd stimmender Analysen anfangs für Manganperoxydhydrat, später für Manganoxydhydrat hielt. Das zur Darstellung dieses Niederschlags benutzte Wasserstoffperoxyd war schwach sauer und ziemlich verdünnt. Auf Veranlassung Weltzien's hat Verf. die Einwirkung von ganz reinem, säurefreien Wasserstoffperoxyd auf Kaliumpermanganat studirt, und sind Weltzien's Angaben nach dem Nachstehenden zu berichtigen.

Wird eine frisch bereitete Lösung von chemisch reinem Kaliumpermanganat mit vollkommen säurefreiem Wasserstoffperoxyd versetzt, so färbt sich die Lösung unter lebhafter Sauerstoffentwicklung tief kaffebraun, ohne dass selbst bei längerem Stehen sich ein Niederschlag absetzt. Die Lösung reagirt alkalisch; versetzt man dieselbe mit irgend einer Mineralsäure, selbst nur bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, so entsteht augenblicklich eine braune, voluminöse Fällung; die überstehende Flüssigkeit wird farblos, wenn die Menge des Wasserstoffperoxyds ausreicht zur vollständigen Zersetzung des Permanganats, sie bleibt röthlich, wenn dies nicht der Fall ist. Beim tropfenweisen Zusatze einer Wasserstoffperoxydlösung erkennt man daher den Punct der vollkommenen Zersetzung des Permanganats daran, dass in einer angesäuerten Probe die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Die Fällung der braunen Manganlösung wird ausser durch Säuren auch durch Kalilauge, durch Silbernitrat und viele andere Salze, durch Alkohol und Aether, durch Eindampfen auf dem Wasserbade oder im Vacuum bewirkt. Bringt man die Lösung auf's Filter, so entwickelt sich Sauerstoff, auf dem Filter bleibt ein brauner voluminöser Niederschlag, das Filtrat ist manganfrei. Bei Zusatz eines grossen Ueberschusses von Wasserstoffperoxyd entsteht durch nachheriges Ansäuern mit Salzsäure keine Fällung, sondern farbloses Manganchlorür. Der Zusatz einer zwei-, drei- oder vierfachen Menge des zuerst angewandten Wasserstoffperoxyds ändert nicht das Verhalten der Lösung gegen Reagentien; aber die durch Ansäuern entstehenden Niederschläge wechseln in ihrer Zusammensetzung je nach der Quantität des angewandten Wasserstoffperoxyds. Nach ihrem Sauerstoffgehalte lassen alle diese Niederschläge sich betrachten als Gemenge von Manganoxydhydrat und Manganperoxydhydrat. Verf. hat die relativen Mengen dieser beiden Bestandtheile

in einer Anzahl solcher Niederschläge bestimmt, und folgende Werthe, berechnet auf wasserfreie Substanz, gefunden:

Versuch	1	2	3	4	5	6	7
Manganoxyd	78,22	75,70	60,49	51,28	48,68	31,02	26,27
Manganperoxyd	21,78	24,30	39,51	48,72	51,32	68,98	73,73
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1., 2. und 3. sind die bereits in Weltzien's Abhandlung angeführten Niederschläge, die mit einer schwach sauern Lösung von Wasserstoffperoxyd erhalten wurden. 4. Niederschlag, entstanden durch Zusatz von dreimal soviel Wasserstoffperoxyd als zur vollständigen Zersetzung des Permanganats nothwendig ist, und Ansäuern der Lösung. 5. Niederschlag, entstanden durch Ansäuern einer Lösung, die aber nur das zur vollständigen Zersetzung des Permanganats nöthige Wasserstoffperoxyd enthielt. 6. Niederschlag durch Eindampfen der zu 5. verwendeten, nicht angesäuerten Lösung auf dem Wasserbade. 7. Niederschlag durch Verdunsten der nämlichen Lösung im Vacuum.

Verf. ist der Ansicht, dass bei Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Kaliumpermanganat zuerst saures mangansaures Kalium gebildet werde, hat auch durch Silbernitrat in einer, mit der zur Zersetzung eben ausreichenden Quantität von Wasserstoffperoxyd versetzten Permanganatlösung einen Niederschlag erhalten, der bei der Analyse Zahlen ergab, die mit der Formel des sauren mangansauren Silbers einigermassen übereinstimmen. (Grösste Differenzen 4—5 Proc.)

Ueber die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf den Schwefelsäureäther.

Von Adolph Claus.

(Ann. Ch. Pharm. 141, 228.)

Wird Schwefelsäureäther mit einem Ueberschuss von Jodäthyl (mehr als 2 Aeq. Jodäthyl auf 1 Aeq. des Aethers) und granulirtem Zink zusammengebracht, so entsteht, gleichgültig ob das Gemisch 3—4 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen oder längere Zeit am aufsteigenden Kühler im Wasserbade erhitzt wird, eine feste, harzartige dunkelgrüne, beim Erhitzen zu einer zähen Flüssigkeit schmelzende, nur nach überschüssigem Jodäthyl riechende Masse. Wird zu derselben Wasser gebracht, so tritt eine heftige Reaction ein; um diese zu mässigen, kühlt Verf. das Gefäss stark ab, setzt nur allmälig kleine Mengen sehr kaltes Wasser und mit demselben gleichzeitig etwas Aether zu. Es entwickelt sich ein nicht näher untersuchtes Gas, Zinkoxydhydrat scheidet sich in reichlicher Menge ab, nach Beendigung der Reaction findet sich in der wässrigen Lösung Jodzink,

schwefelsaures und etwas schwefligsaures Zink, keine Spur eines organischen Zinksalzes. Die ätherische Lösung liefert bei der Destillation unter 100° Aether, Jodäthyl, Verf. vermuthet auch Alkohol. Das bei 100° rückständige — etwa 2/3 vom Volum des angewandten Schwefelsäureäthers — ist eine braune, ölige Flüssigkeit vom Geruche des Schwefelsäureäthers, destillirt zwischen 120° und 220°, zuletzt unter Entwicklung von viel schwefliger Säure und Zurücklassung einer verkohlten Masse; Verf. möchte fast glauben, dass diese Zersetzungsproducte von unangegriffenem Schwefelsäureäther herrühren. Bei zweistündigem Kochen des Destillats mit Baryumhydrat mit der Vorsicht, dass durch allmäligen Zusatz von Baryumhydrat die Flüssigkeit nie stark alkalisch wird, entsteht schwefelsaures Baryum; das heiss mit Kohlensäure übersättigte Filtrat liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbade, schliesslich im Exsiccator ein in Wasser leicht lösliches, prachtvoll perlmutterglänzendes krystallinisches Baryumsalz, das bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $\text{Ɵ}_4H_{10}S_2\text{Θ}_4\text{Ba}$ besitzt; der Krystallwassergehalt wurde nicht näher bestimmt. Verf. hält dieses Salz für das Baryumsalz der von Wischin (diese Zeitschr. N. F. 2, 597) erhaltenen äthylschwefligen Säure. Silbernitrat fällt aus dem Baryumsalze einen dicken käsigen Niederschlag, der auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich zu sein scheint, und bei längerem Kochen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt wird. — Durch Erwärmen des Baryumsalzes mit salpetrige Säure enthaltender concentrirter Salpetersäure bildet sich sofort schwefelsaures Baryum, nach dem Eindampfen ist aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt.

Vorläufige Mittheiluug über die Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers.

Von Adolph Lieben.

(Ann. Ch. Pharm. 141, 236.)

Verf. theilt mit, dass Untersuchungen, die er einstweilen noch nicht veröffentlicht, es höchst wahrscheinlich machen, dass in dem gechlorten Aethyläther das Chlor unsymmetrisch, in einer durch die Formel $\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_2H_3Cl_2\\ \text{Ɵ}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ ausdrückbaren Weise enthalten sei. Daraus folge, dass nothwendig diesem, früher Monochloräther genannten Körper der Name Bichloräther, dem Malaguti'schen Bichloräther $\text{Ɵ}_8H_6Cl_4\Theta$ aber der Name Quadrichloräther beigelegt werden müsse.

Der vom Verf. in Gemeinschaft mit Bauer (diese Zeitschr. 1862, 309) dargestellte Körper $\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_2H_3Cl.\text{Ɵ}_2H_5\\ \text{Ɵ}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$, für den Verf. den Namen Aethylochloräther vorschlägt, liefert bei Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure Salzsäure, freies Jod, und ausser einigen secundären Producten ein schweres Oel, welches Jodäthyl, äthylirtes Chlor-

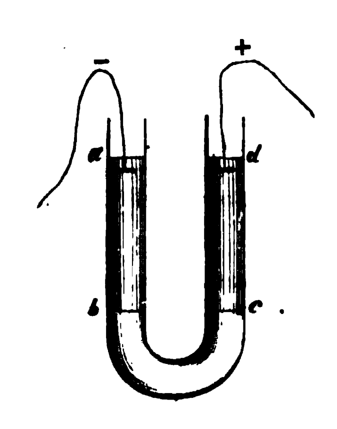
äthyl und äthylirtes Jodäthyl enthält. Das äthylirte Jodäthyl hat den Siedepunct des Jodbutyls von Würtz; es wirkt auf Silberacetat schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und liefert angenehm fruchtartig riechendes äthylirtes Aethylacetat, daneben ein Gas von der Zusammensetzung des Butylens, dessen Bromür bei 160° siedet. Mit Kalihydrat verseift liefert das äthylirte Aethylacetat einen Alkohol, der in seinen Eigenschaften dem von Würtz aus dem Fuselöl der Rübenzuckermelasse erhaltenen Butylalkohol gleicht[1]). Verf. ist indessen der Ansicht, dass derselbe identisch mit dem sogenannten Butylenhydrat, jedenfalls entweder $C\begin{cases}CH_2CH_2CH_3\\H\\H\\OH\end{cases}$ oder $C\begin{cases}CH_2.CH_3\\CH_3\\H\\OH\end{cases}$ sei.

Dem von Bauer und dem Verf. dargestellten Körper $C_8H_{18}O$ giebt Verf. die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, schlägt für denselben den Namen Biäthyläther oder Bietäthyläther vor, und hat gefunden, dass derselbe bei Behandlung mit Jodwasserstoff ein schweres Oel liefert, das Jodäthyl und ausserdem zweifach äthylirtes Jodäthyl enthält. — Verf. behält sich die Fortsetzung der Untersuchung in der eingeschlagenen Richtung vor.

Ueber die Electrolyse alkalischer Schwefelverbindungen.

Von Dr. H. Buff.

(Ann. Ch. Pharm. 4. Supplmbd. 258.)



Erkennt man bei der Electrolyse von Flüssigkeiten einen Stoff oder ein Gemenge von Stoffen als Ganzes in fortschreitender Bewegung nach dem einen Pol der Zersetzungszelle begriffen, während ein anderer einfacher oder zusammengesetzter Bestandtheil derselben Flüssigkeit nach dem andern Pole wandert, so ist es einleuchtend, dass beide Gruppen die Träger gleich grosser, aber dem Zeichen nach entgegengesetzter Electricitätsmengen sind, dass beide folglich electrisch äquivalent sind.

Wird z. B. das doppelschenklige Glasrohr von a—c mit verdünnter

1) Ueber den Gährungsbutylalkohol vergl. auch Erlenmeyer, diese Zeitschr. N. F. 3, 117.

Salzsäure gefüllt, darauf von c—d reines Wasser geschichtet, und dann der electrische Strom von d nach a durch die Flüssigkeit geleitet, so scheidet sich bei a Wasserstoff, bei d anfangs Sauerstoff ab. Nach einiger Zeit dringt aber Chlor bis zu d herauf und die Schichte cd wird salzsäurehaltig. Chlor wurde also durch den Strom in der Richtung von a nach d geführt, indem es sich fortwährend mit Wasserstoff verband und wieder davon trennte. — Wird statt der Salzsäure verdünnte Schwefelsäure angewandt, so entwickelt sich bei a Wasserstoff, bei d fortwährend Sauerstoff, zugleich aber wird die Schicht cd mehr und mehr schwefelsäurehaltig, während in der Umgebung des negativen Poles die Schwefelsäure gänzlich verschwindet. Verf. folgert hieraus, dass in diesem Falle die Electrolyse zwischen Wasserstoff und der zusammengesetzten Atomgruppe SO_4 vorgegangen sei, da diese als Ganzes vom negativen zum positiven Pole wandern, dass demnach SO_4 und H electrolytisch äquivalent sind oder gleiche absolute Mengen entgegengesetzter Electricität nach entgegengesetzten Richtungen führen.

Ist dagegen in einer Flüssigkeit ein Bestandtheil vorhanden, der nicht an der Wanderung theilnimmt, so trägt er auch nichts zur Leitung der Electricität bei und kann nicht Bestandtheil eines Electrolyten sein. Füllt man z. B. den Theil abc des erwähnten Heberrohrs mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, den Theil cd mit verdünnter Kalilauge mit der Vorsicht, dass bei c eine ziemlich scharfe Gränze zwischen der rothen und farblosen Flüssigkeit entsteht, so entwickelt ein bei d eintretender Strom an dem eingetauchten Platindrahte anfangs nur Sauerstoff; später tritt Jod auf, welches die Flüssigkeit zunächst in der Umgebung des Pols tief roth färbt. Die Färbung senkt sich vom Pole aus allmälig abwärts, während die Gränze der farblosen und gefärbten Flüssigkeit bei c sich fast unverändert erhält. Das Jodkalium zersetzt sich demnach gerade wie Chlorkalium, ohne dass die Gegenwart des freien Jods modificirend einwirkt. Das in dem Jodkalium aufgelöste Jod dagegen, welches nach Ansicht des Verf.'s keine eigentliche Verbindung mit KJ eingeht, d. h. keine höhere Verbindungsstufe des Kaliums in irgend einem festen Verhältniss bildet, nimmt nicht an der Electrolyse, und deshalb auch nicht an der Wanderung Theil.

Eine concentrirte Lösung von chemisch-reinem Fünffach-Schwefelnatrium leitet die Electricität ziemlich gut. Eine solche wurde in den Theil abc des erwähnten Heberrohrs gebracht, während cd wieder eine Schicht reines Wasser enthielt. Beim Durchleiten des electrischen Stromes in der Richtung von d nach a zeigt sich an der bei a unmittelbar in das Schwefelnatrium eintauchenden negativen Electrode anfangs weder eine Gasentwicklung, noch sonstige Veränderung; allmälig aber entfärbt sich die Flüssigkeit, und sobald sie ganz farblos geworden, entwickelt sich bei a Wasserstoff. Verf. folgert hieraus, dass das frei gewordene Natrium vorher sich mit dem in der Umgebung des Poldrahtes im Ueberschuss gelösten Schwefel immer wieder

zu Schwefelnatrium vereinigt und so die Electrode im Ursprungszustande ihrer Oberflächenbeschaffenheit gelassen habe. — An der positiven Electrode entwickelt sich anfangs nur Sauerstoff, an der Gränze der Flüssigkeiten bei *c* bildet sich ein Absatz von Schwefel. Später wird auch an der Electrode selbst Schwefel ausgeschieden, während die Flüssigkeit zwischen *c* und *d* ungetrübt bleibt, gleichzeitig entwickelt sich Schwefelwasserstoff. „Ein Theil des bei *c* ausgeschiedenen Schwefels musste demnach durch Vermittelung von Wasserstoff bis zum positiven Pole emporgestiegen, und dieser musste Träger der ganzen Electricitätsmenge sein, welche in der Verbindung des Fünffach-Schwefelnatriums der Gesammtmenge des vom Natrium getrennten Schwefels angehört hatte."

Befindet sich bei dem nämlichen Versuche zwischen *c* und *d* anstatt Wasser verdünnte Natronlauge, so bildet sich bei *c* kein Schwefelabsatz, aber die röthliche Farbe des Schwefelnatriums erhebt sich über die Grenze von *c* nach *d* bis in die Nähe des Poldrahts und an diesem wird Schwefel abgeschieden. Aus diesen Thatsachen glaubt Verf. die Folgerung ziehen zu dürfen, „dass die electrische Zersetzung der verschiedenen einfach oder mehrfach zusammengesetzten Schwefelverbindungen immer in der Art vor sich geht, dass Kalium oder Natrium nach der einen Seite, der ganze Schwefelgehalt nach der andern Seite getrieben wird, oder auch dass eine Gruppe z. B. von 5 Atomen des Fünffach-Schwefelkaliums einem Atome des Einfach-Schwefelkaliums electrisch äquivalent ist; ähnlich etwa wie die Atomgruppe SO_4 einem Atome O oder auch einem Atome S electrisch äquivalent sein kann."

Da das Platin, als negative Electrode in die Lösung der Mehrfach-Schwefelalkalien eingetaucht, seine Oberflächenbeschaffenheit unverändert erhält, so hat Verf. versucht, Mehrfach-Schwefelnatrium zur Bildung einer constanten Kette zu benutzen. Wird Platin und Zink in die Lösung von reinem Schwefelnatrium getaucht, so entsteht anfangs ein ziemlich starker Strom, vom Zink durch die Flüssigkeit gegen das Platin gerichtet; durch die Bildung von Schwefelzink verliert er indessen schnell bedeutend an Wirksamkeit. Bessere Resultate werden auch nicht durch Amalgamiren des Zinks, oder durch Zusatz von Aetzkali, von schwefelsaurem Kalium oder Chlornatrium zu dem Schwefelnatrium erzielt. — Verf. hat daher die Kette so eingerichtet, dass das Zink in Kochsalzlösung, das Platin in einer Lösung von Mehrfach-Schwefelkalium steht. Die Kochsalzlösung befindet sich in einem nur theilweise damit angefülltem Gefässe, das Schwefelkalium in einem unten mit Blase zugebundenen Glascylinder, der nur mit dem untersten Ende eben in die Oberfläche der Kochsalzlösung eintaucht. Bei dieser Einrichtung dringt durch Endosmose Schwefelkalium in die Kochsalzlösung, bleibt aber wegen seiner geringen Dichtigkeit nur an deren Oberfläche; der mit dieser in Berührung kommende Theil des Zinks ist mit Siegellack überzogen. Der Strom ist constant und geht vom Zink durch die Flüssigkeit zum Platin. —

Verf. hat schliesslich noch die electromotorische Kraft dieser Kette mit der einiger anderen verglichen; da Verf. dabei zu dem Schlusse kommt, dass dieselbe practisch nicht mit Vortheil zu verwenden sei, so verweisen wir bezüglich dieses Theiles der Untersuchung auf die Originalabhandlung.

Ueber die Deville'sche Dissociationstheorie. Von Dr. H. W. Schröder van der Kolk. — In der Dissociationstheorie von Deville, die immer mehr von den Chemikern angenommen wird und eine immer grössere Bedeutung erlangt, hat der Verf. einige schwache Puncte gefunden und setzt seine Bedenken in einer umfangreichen Abhandlung auseinander; wir können hier nur die Haupteinwürfe kurz wiedergeben.

1. Aus der Verbrennungswärme zweier Gase und der specifischen Wärme des Compositums lässt sich die Temperatur einer Flamme berechnen. So die der Knallgasflamme = 6880°. Die Zersetzungstemperatur des Wasserdampfes liegt aber bei 2500°, eine höhere Temperatur kann der Wasserdampf in der Flamme nicht annehmen und Deville behauptet „die ganze Flamme kann keine höhere Temperatur haben, als diese Zerlegungstemperatur." Gegen die Art, wie Deville diese Zerlegungstemperatur bestimmt hat, erhebt nun der Verf. zuerst Widerspruch. Deville liess, um z. B. die Temperatur der Knallgasflamme zu bestimmen, diese Flamme auf Platin wirken, brachte das geschmolzene Platin in Wasser von bekannter Temperatur und bestimmte die Temperaturerhöhung. Indem er nun die Temperatur des Platins und der Flamme als gleich annahm und zugleich die Voraussetzung machte, die eben bestimmte Temperatur der Flamme sei die Zersetzungstemperatur des Wasserdampfes, schloss er von der Temperatur des Platins auf die Zersetzungstemperatur des Wasserdampfes. Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass nach Debray das Platin ein sehr grosses Wärmeausstrahlungsvermögen besitze, dass also die Knallgasflamme sehr lange auf das Platin wirken müsse, bis letzteres dieselbe Temperatur habe, als die Flamme. Ferner entweicht bei der Wirkung des geschmolzenen Platins auf Wasser nach Grove Knallgas, dazu wird aber eine Wärmemenge verbraucht, von der Deville nicht nachgewiesen hat, dass man sie vernachlässigen könnte. Der Verf. glaubt daher, statt der obigen Annahme Deville's den weniger bestimmten Satz aufstellen zu können: „Unter Umständen kann die Temperatur einer Flamme unter der berechneten liegen."

2. Deville nimmt eine vollständige Analogie zwischen Condensation und chemischer Verbindung an. Wie die Condensationstemperatur der Dämpfe vom Drucke abhängt, so soll auch die Zerlegungstemperatur sich mit dem Drucke ändern. Die Analogie hält der Verf. für durchaus nicht bewiesen, ja in manchen Fällen nicht einmal für wahrscheinlich. Der Einfluss des Druckes auf die Condensationstemperatur hängt mit der Aenderung des Volumens zusammen. Durch höheren Druck werden die Dämpfe gezwungen, ein kleineres Volum einzunehmen und werden deshalb theilweise condensirt, schon bei einer Temperatur, bei der ohne den hohen Druck alle Flüssigkeit Dampfform annehmen würde. Wenn nun bei der Verbindung zweier Gase eine Contraction eintritt, so glaubt der Verf., kann man durch höheren Druck schon über ihrer Verbindungstemperatur die Gase vereinigen, dann werden ja die Gase auch gezwungen einen kleineren Raum einzunehmen, gerade wie sie es bei ihrer Verbindung thun. Directe Versuche haben diese Ansicht jedoch noch nicht bestätigt, es ist z. B. noch nicht gelungen, Knallgas durch Druck in Wasserdampf zu verwandeln. Wenn aber bei der Verbindung zweier Gase das Product dasselbe Volum einnimmt, als vorher die Bestandtheile, wenn also bei der Verbindung keine Volumveränderung eintritt, so ist nach dem Verf. kein Grund vorhanden, warum die Verän-

derung des Drucks Einfluss auf die Verbindungs- resp. Zerlegungstemperatur haben sollte.

3. Wenn bei constantem Druck die Temperatur sich ändert, so tritt in den Condensationsverhältnissen eine Aenderung ein. Wasserdampf von 100° bei 1 Mm. Druck wird theilweise zu Wasser condensirt, wenn das Gefäss abgekühlt wird, umgekehrt wird Wasser allmälig verdampfen, wenn ein Gefäss mit condensirtem Wasserdampf allmälig auf 100° erwärmt wird. Unter 100° hat man hier eine „evaporation en transformation partielle d'un liquide en vapeur." Ganz analog damit nimmt Deville an, dass, wenn bei einem bestimmten Drucke t° die Zerlegungstemperatur des Wasserdampfes ist, schon unter t° eine partielle Zerlegung in Knallgas eintritt und diese bezeichnet er mit dem Worte „Dissociation". Schon in den unter 2. aufgeführten Gründen gegen die vollständige Analogie zwischen Condensation und chemischer Verbindung, hat der Verf. auch die Widerlegung dieses Satzes einbegriffen. Aber giebt man auch zu, dass die Zerlegungstemperatur zusammengesetzter Gase mit dem Drucke sich ändert, so gilt der dritte Satz doch noch nicht. Der Verdampfungszustand des Wassers kann mit der theilweisen Zersetzung von zusammengesetzten Gasen gar nicht verglichen werden. Die Verdampfung ist nur deshalb nicht vollständig, das Wasser befindet sich nur darum im état d'evaporation, weil das Volum des Gefässes nicht ausreicht, bei gegebener Temperatur und Druck alles Wasser im Dampfzustande zu fassen; die Verdampfung ist vollständig, sobald ein hinreichendes Volum geboten wird. Anders ist es bei der Dissociation, die unter bestimmtem Drucke und bei gegebener Temperatur, unabhängig vom Volum, eine partielle sein soll.

4. Den Grad der Dissociation giebt Deville wieder analog der Tension von Dämpfen durch eine Zahl an, welche er als „tension de dissociation" bezeichnet. Wenn man z. B. eine gewisse Menge Knallgas in einem für Wärme undurchdringlichen Gefässe durch einen electrischen Funken entzündet, so wird das ganze Gemisch auf die Verbindungs- resp. Zersetzungstemperatur des Wasserdampfes gebracht, es wird daher nicht sofort eine vollständige, sondern nur eine theilweise Wasserbildung eintreten, der Rest des Knallgases ist im Zustande der Dissociation, würde Wärme entzogen werden, so würde die vollständige Verbindung herbeigeführt; bis zur vollständigen Verbindung wird das Gasgemisch immer die Temperatur 2500° behalten. Die Menge des so gebildeten Wassers kann berechnet werden. War das Knallgas vor der Explosion bei 0°, so beträgt sie 0,44 (die ganze Gasmenge = 1 gesetzt). Wenn nun der Gesammtdruck im Gefäss = 1 Atm. = 760 Mm. beträgt, so übt dann der Wasserstoff einen Druck = 0,44.760 = 334 Mm. aus, der Rest des Druckes kommt auf das Knallgas, das sich im Dissociationszustande befindet, dieses übt also einen Druck von 426 Mm. aus und diesen Druck nennt Deville tension de dissociation des Knallgases. Alles dies bezieht sich nur auf die Verhältnisse, welche statt haben in einem für Wärme undurchdringlichen Gefäss, kann Wärme entweichen, so bleibt, wie wir sahen, die Temperatur des Gases bis zur vollständigen Verbindung immer noch 2500°, aber der Dissociationsdruck wird allmälig kleiner, bis zuletzt der ganze Druck im Gefässe vom Wasserdampf ausgeübt wird. Deville hat aber nicht berücksichtigt, dass bei der Bildung des Wasserdampfes eine Contraction eingetreten ist, die zu Wasser verbundene 0,44 Knallgasmengen nehmen als Wasserdampf einen Raum $= \frac{2}{3}.0{,}044$ = 0,29 des ganzen Volums ein. Der Rest des Knallgases ist 0,56, die Summe der noch vorhandenen Volumina also 0,85 und wenn diese noch einen Druck von 760 Mm. ausüben, so beträgt der des Knallgases $\frac{0{,}56}{0{,}85}.760$ = 501 statt 426 Mm.

Nachdem der Verf. in diesen 4 Puncten seine Haupteinwürfe gegen Deville's Theorie aufgeführt hat, geht er zur Beleuchtung von einzelnen

Beobachtungen Deville's über und versucht namentlich die Thatsachen, welche Deville bei seinen Untersuchungen über die Flamme und durch seine Dissociationsversuche festgestellt hat, auf andere Weise zu erklären.
(Pogg. Ann. 129, 481.)

Beiträge zur Kenntniss des Cantharidins. Von Prof. Dragendorff. — Der Verf. fand in den Canthariden einen flüchtigen Bestandtheil, welcher ähnliche Wirkungen auf den Organismus hervorbringt als das Cantharidin. Man erhält diesen Körper, wenn man frisch gepulverte Canthariden mit Wasser (auf 60 Gr. Canthariden 60—80 Cc. Wasser) anfeuchtet, in einem Chlorcalciumbade destillirt und das bis 100° übergehende Destillat für sich auffängt; die Flüssigkeit reagirt sauer, während die von 100—110° überdestillirende alkalische Reaction zeigt. Die Menge des flüchtigen Stoffs ist äusserst gering und derselbe so sehr flüchtig, dass auf eine nähere Untersuchung seiner chemischen Eigenschaften vorläufig verzichtet werden musste. Aus zahlreichen Versuchen, welche der Verf. mit verschiedenen Thieren anstellte, zieht er folgende Schlüsse in Bezug auf die Wirkung des Cantharidins: 1. das Cantharidin ist nicht für alle Thiere giftig und bei solchen Thieren, bei denen Krankheitserscheinungen eintreten, ist die Intensivität der Wirkung je nach der Thierart verschieden; 2. auch bei Thieren, bei denen eine tödtliche Intoxication durch Cantharidin erreicht werden kann, wird das Gift resorbirt; 3. bei acuter Vergiftung durch Cantharidin ist der Tod nicht Folge einer localisirten Entzündung oder einer spec. Wirkung auf das Nervensystem, sondern Folge einer Veränderung, welche das Blut erfährt. — In Betreff der Auffindung des Cantharidins nach einer Vergiftung in den einzelnen Untersuchungsobjecten muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden. (Pharm. Zeitschr. f. Russl. Januar 1867, 1.)

Ueber die Abscheidung der Alkaloide des Opiums bei forensisch-chemischen Untersuchungen. Von M. Kubly. — Der Verf. hat Versuche angestellt über das Verhalten der Opiumalkaloide zu verschiedenen Lösungsmitteln, namentlich Benzin und Amylalkohol, und verfährt auf Grund derselben bei der Trennung der Alkaloide in folgender Weise. Zur Trennung von Morphin, Narcotin und Narcein extrahirt man die zu untersuchende Substanz einige Male mit Benzin unter Erwärmen, wodurch Narcotin gelöst wird; sodann wird durch Erwärmen mit Amylalkohol das Morphin und das Narcein aus dem Rückstande durch Alkohol ausgezogen. — Die vier in Benzin löslichen Opiumalkaloide: Narcotin, Papaverin, Thebain und Codein werden annähernd in folgender Weise getrennt. Aus dem Gemenge der Alkaloide wird durch Amylalkohol in der Kälte zunächst das Codein gelöst, dann durch essigsäurehaltiges Wasser, ebenfalls in der Kälte, Papaverin und Thebain, während Narcotin zurückbleibt. Thebain und Papaverin werden in schwefelsäurehaltiger Lösung durch Jodwismuth-Jodkalium getrennt; Thebain wird gefällt, Papaverin bleibt in Lösung.
(Pharm. Zeitschr. f. Russl. Nov. 1866, 457.)

Ueber das Knochensuperphosphat. Von Dr. Piccard. — Salzsäure wirkt bekanntlich auf Knochenerde nach der Gleichung $Ca_3PO_8 + 2HCl = 2CaCl + CaH_2PO_8$ und man sollte annehmen, dass auch 2 At. Schwefelsäure nothwenig seien zur Aufschliessung von 1 At. Knochenerde. Nach A. Crum sollen aber schon $1^1/_2$ At. Schwefelsäure ausreichen. Der Verf. suchte das festzustellen. Er übergoss 3 Grm. reinen dreibasisch phosphorsauren Kalk mit 20 Cc. normaler Schwefelsäure in einem 200 Cc. fassenden Kolben, füllte den Kolben bis zur Marke mit Wasser und filtrirte unter öfterem Umschütteln von Zeit zu Zeit 50 Cc. der Flüssigkeit ab. Nach Crum sollen nun 2 At. Schwefelsäure $^{207}/_{155}$ At. Knochenerde auflösen, wenn aber Schwefelsäure sich verhält, wie Salzsäure, so müssen 2 At. Schwefelsäure nur $^{155}/_{155}$ At. Knochenerde lösen. Der Verf. fand nach $^1/_2$ Stunde

$^{128}/_{155}$; nach 3 Stunden $^{148}/_{155}$; nach 20 Stunden $^{136}/_{155}$ At. Knochenerde gelöst, später nahm die Menge des aufgelösten Phosphats ab in Folge der Wechselwirkung zwischen dem gelösten und noch nicht angegriffenen Phosphat. Bei Anwendung von frisch gefälltem, noch feuchtem phosphorsaurem Kalk bekam der Verf. ganz ähnliche Resultate, es ist somit nachgewiesen, dass Schwefelsäure gerade wie Salzsäure auf Knochenerde einwirkt. — Möglich wäre es, dass die Löslichkeit des Kalkphosphats vermehrt würde durch Bildung eines löslichen Doppelsalzes von phosphorsaurem und schwefelsaurem Kalk. Dann würde aber die Lösung eines Superphosphats auch mehr Gyps enthalten, als der einfachen Löslichkeit des Gypses in Wasser entspräche. Der Verf. fand aber in einer Lösung von Knochenerde in Schwefelsäure bei Ueberschuss von Knochenerde genau die normale Menge Gyps, so dass auch dieser Grund für Crum's Annahme widerlegt ist.

Häufig kommen im Handel Sorten von Superphosphat vor, die weniger lösliche Phosphorsäure enthalten, als nach dem Schwefelsäuregehalt zu erwarten wäre. Der Verf. glaubt, dass man es hier mit einer weiter geschrittenen Aufschliessung zu thun hätte, das gelöste Phosphat hat auf noch unzersetzte Knochenerde gewirkt. Solche Superphosphate hält der Verf. für zum Düngen besonders geeignet und spricht das scheinbare Paradoxon aus: „Der Düngwerth eines Superphosphates nimmt zu mit der Abnahme seines Gehaltes an freier Phosphorsäure." — Um einen Gehalt an freier Schwefelsäure neben Gyps im Phosphat zu erkennen, wendet der Verf. das auch sonst vielfach benutzte Mittel an, die Masse mit Alkohol auszuziehen. In den meisten Phosphaten findet man auf diesem Wege der Untersuchung keine Spur freier Schwefelsäure. (Schweiz. polytechn. Zeitschr. 11, 156.)

Ueber die Farbstoffe roth und blau gewordener Speisen. Von Otto Erdmann. — Das „Prodigium blutenden Brodes", welches bisher nur zweimal Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen geworden ist, hat sich gegen Ende des August dieses Jahres von Neuem in Berlin gezeigt und dadurch Gelegenheit zu einem Einblick in die chemische Seite dieser und einer ihr verwandten Erscheinung gegeben. 1848 zeigte Ehrenberg, dass die Erscheinung eine thierisch-belebte sei, deren „kleinstes Wesen" er Monas prodigiosa nannte. Die Untersuchung des Verf. ergab, dass der rothe und blaue Farbstoff der Speisen durch Vermittlung von Vibrionen erzeugt wird. Das Material, aus welchem sich beide Farbstoffe entwickeln, bilden die stickstoffhaltigen Bestandtheile sehr verschiedener Speisen, wie z. B. aller Arten gekochten oder gebratenen Fleisches, Roggen- und Weizenbrod, Eiweiss, Reis, Kartoffeln, Bohnen u. s. f.

Durch ihre chemischen Reactionen unterscheiden sich die gebildeten Farbstoffe von allen bisher bekannten, mit Ausnahme der sogenannten Anilinfarben. Diesen sind sie in Bezug auf Schönheit der Lösungen, färbende Kraft und durch ihr chemisches Verhalten so ähnlich, dass sich der Farbstoff blauer Speisen durch keine einzige Reaction von dem Anilinblau, Triphenylrosanilin unterscheidet, während der Farbstoff rother Speisen alle Eigenschaften des Rosanilins zeigt, nur in seinem Verhalten zu concentrirter Salzsäure abweicht, welche ihn nicht verschwinden lässt.

Das Roth- und Blauwerden der Speisen ist mithin ein Fäulnissstadium der Proteïnstoffe, in welchem eine durch Vibrionen vermittelte natürliche Bildung der Anilinfarbstoffe stattfindet. Die gebildeten Farbstoffe sind Producte der Vibrionen in dem Sinne, wie Kohlensäure, Glycerin Bernsteinsäure, Alkohol Producte der Hefe in gährenden Flüssigkeiten sind. Die bei der Bildung des rothen wie blauen Pigments thätigen Wesen scheinen ein und dieselben zu sein; wenigstens habe ich nicht ein einziges Unterscheidungsmerkmal aufzufinden vermocht. Vielmehr glaubt Verf., dass sie zu derselben Gattung wie jene Vibrionen gehören, welche Pasteur als das Ferment der Buttersäuregährung bezeichnet und die man bei der Zersetzung vieler Stoffe organischen Ursprungs findet. Je nach dem Substrat und den

einwirkenden Agentien mögen die Producte dieser Vibrionen andere werden, auch letztere selbst sich in einer Weise entwickeln, welche auf die zu bildenden Producte bestimmend einwirkt. (Akad. z. Berlin 1866, 724.)

Ueber die Constitution der Chlor- und Sauerstoffverbindungen des Niobs und Tantals. Von H. Saint-Claire Deville und L. Troost. — Die Dampfdichten der beiden flüchtigen Chlorverbindungen des Niobs stimmen vollständig mit Marignac's Formeln $NbCl_5$ und $NbOCl_3$ überein (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 462). Die Gegenwart von Sauerstoff in dem Oxychlorür lässt sich aber auch direct auf synthetischem Wege nachweisen. Wenn man nämlich das bei 194° schmelzende und bei 240° siedende $NbCl_5$ viele Male dampfförmig über roth glühende Niobsäure in einem Strome von trockner Kohlensäure leitet, wird es fast vollständig in eine weisse, nicht schmelzbare, bei etwa 400° flüchtige Substanz verwandelt, welche alle Eigenschaften des Oxychlorürs besitzt:

$$Nb_2O_5 + 3NbCl_5 = 5NbOCl_3.$$

Als derselbe Versuch mit Tantalsäure und dem Chlorid $TaCl_5$ ausgeführt wurde, nahm die Tantalsäure nur wenig an Gewicht ab und das Chlorid behielt seine Eigenschaften, abgesehen davon, dass es etwas Niobchlorid enthielt, welches wahrscheinlich von einer geringen Verunreinigung der Tantalsäure mit Niobsäure herrührte.

Die reine Tantalsäure, nach der Methode von Marignac dargestellt und von Niobsäure getrennt, liefert ein festes, krystallisirbares Chlorid, welches bei 211,3° schmilzt und (unter 753 Millim. Druck) bei 241,6° siedet. Es ist schwach gelb, giebt an der Luft kaum sichtbare Salzsäuredämpfe ab und bedeckt sich mit Tantalsäure. Die Dampfdichte wurde = 12,8 gefunden, während die berechnete (Ta = 182) 12,5 beträgt.

Das spec. Gewicht der Tantalsäure, welche durch Zersetzung dieses Chlorids mit ammoniakhaltigem Wasser und nachheriges Erhitzen auf Dunkelrothglühhitze erhalten wurde, betrug 7,35. (Compt. rend. 64, 294.)

Ueber einige Eigenschaften des Chlorschwefels[1]. Von Chevrier. — 1. *Einwirkung von Antimon.* Die Reaction verläuft in derselben Weise wie beim Arsen. Es bildet sich Antimonchlorür und Schwefel. Das Antimonchlorür ist leicht löslich in geschmolzenem Schwefel und in Chlorschwefel, namentlich in der Wärme und scheidet sich aus letzterem Lösungsmittel beim Erkalten in glänzenden und voluminösen octaëdrischen Krystallen ab.

2. *Einwirkung von Chlor, Brom und Jod.* Der Verf. hat den mit Chlor bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Chlorschwefel bei niedrigem Drucke destillirt, aber auf keine Weise ein constant siedendes Bichlorür SCl_2 erhalten können. Jod und Brom lösen sich sehr leicht in Chlorschwefel, aber die Verbindungen, welche sich bilden, werden so leicht zerlegt, dass es nicht möglich ist, ein constant siedendes Product zu erhalten; nur so viel steht fest, dass der mit Chlor, Brom oder Jod gesättigte Chlorschwefel bei einer niedrigeren Temperatur als 136° zu sieden beginnt, aber bald diese Temperatur erreicht. — Durch diese Versuche werden die Angaben von Carius und seine Ansichten über die Constitution des Chlorschwefels bestätigt. — Der Verf. erwähnt noch, dass der Chlorschwefel bei 136° (unter 758 Millim. Druck) und nicht, wie häufig angegeben, bei 138—139° siedet. (Compt. rend. 64, 302.)

Ueber die Einwirkung des Chlorschwefels auf die Metalle und ihre Schwefelverbindungen. Von E. Baudrimont. — Der Verf. hat

---

1) Fortsetzung der Abhandlung in dieser Zeitschr. N. F. 3, 57. Der Versuch mit dem Antimon ist ebenso wie der früher beschriebene mit dem Arsenik schon von Wöhler (Ann. Ch. Pharm. 73, 374) ausgeführt. F.

die Einwirkung des Chlorschwefels auf metallisches Antimon, Schwefelantimon, Auripigment, Zinn und Zinnsulfid (Musivgold) von Neuem untersucht[1]). — Wird Aluminium in Blattform in Chlorschwefel eingetaucht und gelinde erwärmt, so findet heftige Zersetzung statt und es entsteht eine röthlich braune Flüssigkeit, welche schon bei der Reaction überdestillirt und die gleichzeitig gebildeten und später weiss werdenden Krystalle imprägnirt. Es scheint sich hier eine Verbindung von SCl und Chloraluminium zu bilden, welche der Verf. später untersuchen will. — Quecksilber wird in der Wärme ebenfalls vom Chlorschwefel angegriffen, aber die Reaction ist nur schwach. Es entsteht neben Schwefel Calomel oder Sublimat, je nach der Menge des vorhandenen Metalles. Das Schwefelquecksilber verhält sich ebenso, nur ist die Reaction noch viel weniger ausgeprägt. — In siedendem Chlorschwefel verwandelt sich das durch Wasserstoff reducirte Eisen langsam in Eisenchlorid. Zink wird unter denselben Verhältnissen kaum angegriffen. Auf Magnesium und Natrium findet keine Einwirkung statt. Man kann den Chlorschwefel mit diesen Metallen zum Sieden erhitzen, ohne dass er zersetzt wird und Natrium bleibt selbst bei 48stündigem Verweilen im Chlorschwefel ganz unverändert. (Compt. rend. 64, 368.)

Ueber die chemische Natur des Carotins und Hydrocarotins. Von August Husemann. — Fröhde und Sorauer haben vor Kurzem (diese Zeitschr. N. F. 2, 510) die Ansicht ausgesprochen, dass das Carotin ein mit Farbstoff imbibirtes Chlolesterin und das Hydrocarotin wasserhaltiges Cholesterin ohne Farbstoff sei. Der Verf. hat keine neuen Versuche angestellt, aber durch eine Vergleichung der in seiner früheren Abhandlung (Ann. Ch. Pharm. 117, 200) angegebenen Eigenschaften des Carotins und Hydrocarotins mit denen des Cholesterins, zeigt er, dass von einer Identität nicht die Rede sein kann. Fröhde und Sorauer haben überhaupt gar kein reines Carotin unter Händen gehabt, die Krystalle, welche sie für Carotin hielten, waren unreines, carotinhaltiges Hydrocarotin. Das beweisen namentlich die Winkelmessungen, denn das Carotin krystallisirt nur in kleinen quadratischen Tafeln, welche entweder Würfel oder quadratische Prismen sind, aber die Hydrocarotinkrystalle gehören dem rhombischen Systeme an. (Arch. Pharm. 129, 30.)

Ueber einige borsaure Salze. Von F. P. Le Roux. — Gleiche Aeq. gebrannter Magnesia und Borsäure schmelzen bei starker Weissglühhitze zu einem sehr flüssigen Liquidum, welches, auf eine Eisenplatte gegossen, zu einem schwach grünlichen, sehr leichten und sehr festen Glase erstarrt. Um die optischen Eigenschaften dieses Glases zu untersuchen, versuchte der Verf. daraus Prismen zu giessen, erhielt aber so nur eine völlig undurchsichtige Masse von krystallinischem Bruche, welche sich gleichfalls bildete, wenn die Masse im Tiegel erkaltete. Die conditio sine qua non, um die borsaure Magnesia durchsichtig und amorph zu erhalten, ist demnach das rasche Abkühlen. Bei andern Körpern zeigt sich die Wirkung des raschen Abkühlens in einer Aenderung der Färbung, welche ebenfalls von jeder chemischen Aenderung unabhängig zu sein scheint. Schmilzt man 3 Aeq. Borsäure und 1 Aeq. Kupferoxydul rasch zusammen und giesst die Masse auf eine Eisenplatte aus, so erhält man eine Art Glas, welches im Innern orangeroth und an der Oberfläche mit einem Häutchen von unbestimmbarer Farbe bedeckt ist. Diese Färbung ist nicht einer oberflächlichen Oxydation zuzuschreiben, denn der Theil, welcher in Berührung mit dem Metall ist,

---

1) Wir halten eine Beschreibung dieser Versuche für überflüssig, da sie sämmtlich und sogar fast in derselben Reihenfolge und mit genau denselben Resultaten schon 1850 von Wöhler beschrieben worden sind. Die Arbeit von Wöhler (Ann. Ch. Pharm. 73, 374) muss Baudrimont und Chevrier ganz unbekannt geblieben sein. F.

zeigt im Moment des Ausgiessens diese Farbenmodification in einer Dicke von etwa ½ Millimeter. Das zweifach borsaure Kupferoxydul zeigt ähnliche Erscheinungen. Die Theile, welche am raschesten erkaltet sind, werden citrongelb, die langsamer erkalteten orangeroth. Bei den Mischungen dieser borsauren Salze mit denen des Bleis, Antimons, Zinks u. s. w. sind die Wirkungen des raschen Erkaltens noch augenfälliger. Wird ein Gemisch von dreifach borsaurem Kupferoxydul, zweifach borsaurem Antimon und neutralem borsaurem Blei zu gleichen Theilen geschmolzen und auf eine Eisenplatte ausgegossen, so erhält man ein schwarzes, nur in dünnen Schichten durchsichtiges Glas; erhitzt man aber dieses Glas wieder, bis es weich wird und lässt langsam erkalten, so wird es schön ocherroth. Diese Farbenänderung lässt sich schon leicht beobachten, wenn man nur ein Stück des Glases in einer Kerzenflamme erhitzt.

Der Verf. glaubt, dass in allen diesen Fällen das rasche Erkalten eine besondere Wirkung ausübt, die nicht einer chemischen Veränderung zuzuschreiben ist und schliesst daraus, dass die Farbe der Körper enger mit ihrer Moleculareonstitution als mit ihrer chemischen Natur verknüpft sei.

(Compt. rend. 64, 126.)

Studien über die chemische Zusammensetzung der vom Vulcan auf Santorin ausgestossenen Gase. Von Fouqué. — Der Verf. hat die Gase analysirt, welche durch die vulcanische Thätigkeit auf Santorin in der Zeit vom 8. März bis zum 26. Mai 1866 erzeugt wurden. Der grösste Theil derselben wurde an der Oberfläche des Wassers aufgefangen, theils in der Nähe der neu gebildeten Inseln, theils in Spalten, von denen der alte Boden von Nea-Rammeni zwischen den beiden Hauptcentren der Thätigkeit, Georges und Aphroessa, durchzogen ist, einige der Gase stammten indess auch von directen Ausströmungen aus den Abhängen des Kegels vom Georg oder aus den benachbarten Puncten des alten Bodens von Nea-Rammeni. Der Verf. fand in diesen Gasen: Schwefelwasserstoff (meistens nur Spuren, nicht über 1,64 Proc.), Wasserstoff (bis 30 Proc. während der eigentlichen Eruption am 17. März, später am 4. Mai enthielt das Gas keinen Wasserstoff mehr), Kohlensäure (bis 50 Proc. während der Eruption, später bis 95 Proc.), Kohlenwasserstoff (½—2,9 Proc.), Sauerstoff (½ – 2,3 Proc.), Stickstoff (30 bis 35 Proc. während der Erruption, später 4—12 Proc.). Das von den directen Ausströmungen aus dem Boden aufgefangene Gas enthielt aber noch grosse Quantitäten atmosphärischer Luft. Die Gase waren zum Theil von einer beträchtlichen Quantität Wasserdampf begleitet, welcher nach der Condensation immer stark sauer war und Salzsäure und Schwefelsäure enthielt. — Der Verf. macht auf die wichtige Rolle aufmerksam, welche der Wasserstoff bei der Eruption auf Santorin spielt und auf das Verhältniss, in welchem der Wasserstoff zu dem Kohlenwasserstoffe in den Gasgemischen steht. Es werden dadurch frühere Beobachtungen am Vesuv und Aetna bestätigt, dass nämlich der Wasserstoff einem höhren Grade von vulcanischer Thätigkeit angehört als derjenige, bei dem Kohlenwasserstoff in grösserer Menge auftritt. Die Analysen des Verf. zeigen nämlich, dass in der Nähe des Heerdes der vulcanischen Thätigkeit der Wasserstoff bis zu 30 Proc. des Gasgemisches ausmacht, dass diese Menge aber abnimmt und die des Kohlenwasserstoffs und der Kohlensäure wächst, je weiter man sich von den Centralpuncten der Eruption entfernt. (Compt. rend. 64, 184.)

Ueber Sauerstoffbereitung. Von A. Mallet. — Die vom Verf. vorgeschlagene Methode beruht darauf, dass das Kupferchlorür Cu_2Cl die Eigenschaft besitzt, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und in ein Oxychlorür $CuCl,CuO$ überzugehen, welches bei etwa 400° den Sauerstoff wieder abgiebt und in Kupferchlorür zurückverwandelt wird. Diese Methode macht es möglich, grosse Mengen von reinem Sauerstoff ohne wesentlichen Verlust an ursprünglicher Substanz darzustellen, da ein etwaiger Verlust durch

die zur Fabrikation im Grossen bestimmten Apparate ganz vermieden werden kann. Zu dem Zwecke bringt man die Substanz in horizontale Retorten, welche in rotirender Bewegung erhalten werden und führt in diesen sowohl die Destillation, wie auch die Wiederbelebung aus. Das Kupfersalz wird mit einer inactiven Substanz, Sand oder Kaolin, gemischt um das Zusammenschmelzen zu verhindern. Die Rotation der Retorten hat den Zweck, die Temperatur gleichmässig zu machen und die Substanz zu mischen. Die erforderliche Temperatur ist verhältnissmässig niedrig und nicht höher, als die zur Zersetzung des chlorsauren Kalis nöthige. Im Kleinen kann man mit Glasgefässen arbeiten. — Die Wiederbelebung erfolgt rasch, wenn die Substanz etwas angefeuchtet und der Luftstrom hinreichend rasch ist. Wenn durch die Rotation der Retorten die beständige Berührung der Substanz mit der Luft bewirkt wird, so reichen drei Stunden dazu aus. Ein Kilogramm des Kupfersalzes liefert so jedesmal 28—30 Liter Sauerstoff.

Derselbe Apparat und dieselbe Methode kann auch zur Darstellung des Chlors benutzt werden. Man behandelt dann nach der Wiederbelebung die Substanz mit Salzsäure, welche sie in CuCl verwandelt. Im Grossen wird Salzsäuregas, so wie man es bei der Sodafabrikation direct erhält, angewandt. (Compt. rend. 64, 226.)

Ueber ein Derivat der Rufigallussäure. Von G. Malin. — 5—6 Grm. Rufigallussäure werden mit der dreifachen Menge Aetzkali, welches in etwas Wasser gelöst ist, rasch und so lange erhitzt, bis eine starke Wasserstoffentwicklung eintritt. Man entfernt vom Feuer, setzt gleich Wasser zu und übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch eine beträchtliche Menge eines humusartigen Körpers ausfällt, den man abfiltrirt. Das Filtrat wird 2—3mal mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und der Rückstand der Verdunstung überlassen. Es bilden sich gelbliche Krystalle, welche mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden. Es sind strohgelbe, mikroskopische Nädelchen; wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether löslich, von schwach saurer Reaction, nicht sublimirbar noch reducirbar. Die wässrige Lösung reducirt Silbersolution und alkalische Kupferoxydlösung. Der Verf. nennt den Körper Oxychinon. Eine Ueberführung in Chinon durch nascirenden Wasserstoff ist dem Verf. nicht gelungen. Für die Beziehungen der dem Oxychinon zunächst verwandten Körper giebt der Verf. folgende Formeln:

$$\underset{\text{Gallussäure}}{\Theta_6\begin{pmatrix}H_2\\(H\Theta)_3\end{pmatrix}\left.\begin{matrix}\Theta\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta} \qquad \underset{\text{Rufigallussäure}}{\Theta_6\begin{pmatrix}H\\(H\Theta)_2\end{pmatrix}\left.\begin{matrix}\Theta\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta} \qquad \underset{\text{Oxychinon}}{\left.\Theta_6\begin{pmatrix}H\\(H\Theta)_2\end{pmatrix}H\right\}\Theta}$$

$$\underset{\text{Hydrochinon}}{\left.\begin{matrix}\Theta_6\begin{pmatrix}H\\(H\Theta)_2\end{pmatrix}\\H\end{matrix}\right\}H_2} \qquad \underset{\text{Chinon}}{\left.\begin{matrix}\Theta_6\begin{pmatrix}H\\(H\Theta)_2\end{pmatrix}\\H\end{matrix}\right\}}$$

(Sitzungsber. d. Wien. Akad. 1866, 593.)

Notiz über die männlichen Blüthen von Juglans regia. Von Dr. Fr. Rochleder. — Die Kätzchen der gemeinen Wallnuss wurden mit Wasser ausgekocht und die dadurch erhaltene Lösung mit Bleizuckerlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde mit Essigsäure haltendem Wasser digerirt, worin er sich zum geringsten Theile löste. Der Rückstand wurde in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff das Blei gefällt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung eingedampft; es schieden sich Krystalle von Oxalsäure ab, die sich in den männlichen Blüthen in äusserst grosser Menge vorfindet. — In den Blüthen scheint kein fertiges Nucin enthalten zu sein, sondern ein Stoff, der durch Einwirkung von Mineralsäuren sich spaltet, und dessen eines Spaltungsproduct Nucin ist.

(Sitzungsber. d. Wien. Akad. 1866, 556.)

Ueber einige schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzols und des Phenols.

Von Aug. Kekulé.

(Belg. Akad. 2. März, 1867.)

Vogt hat vor einigen Jahren durch Behandlung des Benzolsulfochlorids mit Zink und Schwefelsäure eine Substanz dargestellt, die er als Benzylmercaptan bezeichnet. Er kündigt an, dass er mit Versuchen beschäftigt sei, dieses Benzylsulfhydrat in den betreffenden Alkohol, in Benzyloxydhydrat umzuwandeln. Er glaubte also offenbar, das Benzylmercaptan stehe zum Phenol in keiner näheren Beziehung, es werde sich vielmehr aus ihm eine mit dem Phenol isomere Verbindung darstellen lassen. Seitdem ist dieses Reductionsproduct von vielen Chemikern für die dem Phenol entsprechende Schwefelverbindung angesehen worden; ein experimenteller Beweis dieser Ansicht lag indess nicht vor.

Es schien mir nicht zweifelhaft, dass das sogenannte Benzylmercaptan aus Phenol durch Vertretung des Sauerstoffs durch Schwefel werde dargestellt werden können, und ich habe daher, in Gemeinschaft mit Herrn Szuch, einige Versuche in dieser Beziehung angestellt. Wir haben unsere Versuche auch auf einige andere schwefelhaltige Derivate des Benzols ausgedehnt; einerseits weil es mir darauf ankam, die verschiedenen Substanzen der Art besser unter einander zu verknüpfen, als es bis jetzt geschehen ist; andererseits, weil ich die Ueberzeugung hatte, das vor Kurzem von Stenhouse beschriebene Sulfobenzolen sei nichts Anderes als Sulfobenzid.

Ich stelle zunächst die verschiedenen schwefelhaltigen Derivate, die man bis jetzt aus Benzol, aber auch nur aus dem Benzol dargestellt hat, zusammen:

C_6H_6	Benzol.
—	—
$C_6H_5.SH$	Benzolsulfhydrat (Benzylmercaptan).
$C_6H_5.SO_2H$	Benzolschwefligsäure.
$C_6H_5.SO_2Cl$	Benzolsulfochlorid (Sulfobenzolchlorid).
$C_6H_5.SO_3H$	Benzolsulfosäure (Sulfobenzolsäure).
—	—
$(C_6H_5)_2.S$	Benzolsulfid (Phenylsulfid).
$(C_6H_5)_2.SO_2$	Benzolsulfoxyd (Sulfobenzid).
$(C_6H_5)_2.S_2$	Benzolbisulfid (Phenylbisulfid).
—	—
$C_6H_4.2SO_3H$	Benzoldisulfosäure (Disulfobenzolsäure).

Das Sulfobenzid und die Benzolsulfosäure sind bekanntlich 1834 von Mitscherlich entdeckt worden. Aus letzterer haben Gerhardt und Chancel 1852 das Benzolsulfochlorid erhalten. Dieses führte Kalle 1861 in Benzolschwefligsäure über; Vogt reducirte es zu Benzolsulfhydrat und zeigte, dass daraus bei Oxydation Benzolbisulfid und schliesslich Benzolsulfosäure erzeugt werden. Andererseits fand

Freund, dass die Benzolsulfosäure bei trockener Destillation Benzol regenerirt, und dass gleichzeitig etwas Sulfobenzid gebildet wird. In neuerer Zeit endlich hat Stenhouse angegeben, dass bei trockner Destillation von benzolsulfosauren Salzen Benzolsulfid erhalten werde, und dass aus diesem durch Oxydation ein Körper entsteht, der, seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften nach, von dem gleichzusammengesetzten Sulfobenzid wesentlich verschieden sei, und den er als Sulfobenzolen bezeichnet.

I. *Einwirkung von Phosphorsulfid auf Phenol.* Wenn es gelingt den Sauerstoff des Phenols durch Schwefel zu ersetzen, so muss Thiophenol erhalten werden, identisch mit dem von Vogt entdeckten Benzylmercaptan:

$\Theta_6 H_5 . \Theta H$	$\Theta_6 H_5 . SH$
Phenol.	Thiophenol.

Wird Phenol mit gepulvertem Phosphorsulfid in einer Retorte erhitzt, so tritt bald eine lebhafte Reaction ein. Es destillirt dabei viel ausnehmend reines Phenol über, welches zweckmässig zurückgegossen wird. Man destillirt dann ab, und trennt die Producte durch Rectification.

Man erhält zunächst eine nicht unbedeutende Menge *Benzol*, welches leicht rein erhalten wird und rasch krystallisirt.

Das Hauptproduct ist *Thiophenol* oder Benzylmercaptan; es ist, wie wir uns durch vergleichende Versuche überzeugt haben, identisch mit der nach Vogt's Methode dargestellten Substanz. Wir haben das Blei- und das Quecksilbersalz, und ausserdem die Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid dargestellt. Wir haben es durch Oxydation mit Salpetersäure, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, und auch dadurch, dass wir seine Lösung in ammoniakhaltigem Alkohol der Verdunstung überliessen, in Benzolbisulfid umgewandelt.

Das dritte Product der Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenol ist *Benzolsulfid.* Wenn alles Benzolsulfhydrat abdestillirt ist, so steigt das Thermometer rasch bis etwa 290^0 und es destilliren dann beträchtliche Mengen eines Körpers, aus dem man durch wiederholte Rectification leicht reines Benzolsulfid abscheiden kann. Wir haben das so gewonnene Benzolsulfid mit dem nach Stenhouse's Vorschrift, also durch Destillation von benzolsulfosaurem Natron, dargestellten Körper verglichen und beide völlig identisch gefunden.

Die Einwirkung des Schwefelphosphors auf Phenol erzeugt übrigens noch andere Producte. Bei der ersten Destillation erhält man reichliche Mengen einer über 300^0 siedenden Flüssigkeit. Die weniger flüchtigen Antheile sind zäh und dickflüssig; sie enthalten Schwefel und Phosphor; sie bestehen wahrscheinlich aus Sulfophosphorsäure-Phenyläthern, die dem Phosphorsäure-Phenyläther analog sind, der bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenol gebildet wird. Es scheint sogar, als sei das Benzolsulfid nur ein Zersetzungsproduct dieser schwefelhaltigen Aether. Wir haben wenigstens beobachtet, dass bei jeder neuen Rectification wieder Benzolsulfid erhalten wird, und dass

eine theerartige Materie als Rückstand bleibt; wir haben weiter gefunden, dass die Ausbeute an Benzolsulfid grösser wird, wenn man diese höher siedenden Producte einige Zeit mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr kocht und dann erst abdestillirt.

Aus einzelnen Antheilen dieser höher siedenden Producte setzen sich beim Stehen Krystalle ab, die, wie es scheint, zum Theil aus Benzolbisulfid bestehen, die aber jedenfalls noch einen andern Körper enthalten, dessen Untersuchung noch nicht beendet ist.

II. *Zersetzung des benzolsulfosauren Natrons durch trockene Destillation.* Wir waren genöthigt, die Versuche von Stenhouse zu wiederholen, um das so entstehende Benzolsulfid mit dem Körper vergleichen zu können, der bei Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenol gebildet wird. Wir haben bei der Gelegenheit folgende Beobachtungen gemacht.

Bei Destillation von trockenem Natron entsteht zunächst etwas Benzol. Man erhält dann, und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge, Benzolsulfhydrat, welches mit dem aus Phenol dargestellten und mit dem nach Vogt's Methode bereiteten völlig identisch ist. Man erhält endlich, wie dies Stenhouse angiebt, Benzolsulfid.

Was nun das von Stenhouse beschriebene Sulfobenzolen angeht, so lassen schon die Versuche des englischen Chemikers, obgleich sie ihn zur entgegengesetzten Ansicht geführt haben, kaum darüber in Zweifel, dass dieser Körper mit dem gewöhnlichen Sulfobenzid identisch ist. Wir haben das nach Stenhouse's Vorschrift und das aus Phenol dargestellte Benzolsulfid durch Oxydation in Sulfobenzolen übergeführt. Beide Darstellungen gaben mit Sulfobenzid völlig identische Producte. Krystallform, Siedepunct und Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben. Das Sulfobenzolen verhält sich gegen rauchende Schwefelsäure genau wie das Sulfobenzid; es erzeugt beim Erwärmen Benzolsulfosäure. Das Sulfobenzid krystallisirt aus Benzol mit derselben Leichtigkeit wie das Sulfobenzolen und in Krystallen von derselben Form, aber meist mit weniger Flächen. Ich bin noch keinem Körper begegnet, der eine solche Neigung zeigte isolirte und wohlausgebildete Krystalle zu bilden wie das Sulfobenzid.

III. *Umwandlung von Benzolsulfhydrat in Benzolsulfid.* Es schien uns von Interesse das Benzolsulfhydrat in Benzolsulfid umzuwandeln und wir glaubten diese Umwandlung durch trockne Destillation einer Metallverbindung des Sulfhydrats erreichen zu können:

$$2 C_6H_5.SM = (C_6H_5)_2.S + M_2S.$$

Wir haben daher die Bleiverbindung des Benzolsulfhydrats der trocknen Destillation unterworfen. Dieses Salz schmilzt, wie Vogt schon angiebt, bei etwa 230° ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei stärkerer Hitze tritt Zersetzung ein; es destillirt Benzolsulfid und es bleibt ein Rückstand von Schwefelblei.

Ich glaube jetzt schon ankündigen zu können, dass das Benzolsulfhydrat (Thiophenol) seinen Schwefel gegen Sauerstoff austauschen

kann, um so Phenol zu erzeugen; und dass es andererseits, durch Verlust von Schwefel, Benzol zu liefern im Stande ist. Die Versuche darüber sind indess noch nicht abgeschlossen und ich werde darauf später zurückkommen.

Die mitgetheilten Versuche setzen es ausser Zweifel, dass das sogenannte Benzylmercaptan das wahre Thiophenol, d. h. die dem Phenol entsprechende Schwefelverbindung ist; sie zeigen ausserdem, dass alle schwefelhaltigen Substanzen, die man seither aus Benzol dargestellt hat, auch aus Phenol erhalten werden können.

Gent, März 1867.

Bildung von Thiacetsäure aus Essigsäure-Phenol.

Von Aug. Kekulé.

Das Phenol ist bekanntlich bis auf die neueste Zeit für den einatomigen Alkoholen völlig analog angesehen worden. Man hat deshalb erwartet, das Radical Phenyl müsse des doppelten Austausches fähig sein, und man hat häufig geglaubt Reactionen der Art beobachtet zu haben.

Einzelne dieser Angaben sind als entschieden irrig erkannt worden; und man kann jetzt wohl als nachgewiesen betrachten, dass die dem Phenol entsprechenden und aus ihm darstellbaren Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, die man früher für Phenylchlorid u. s. w. ansah, mit den gleichzusammengesetzten Substitutionsproducten des Benzols identisch, und dass sie des doppelten Austausches nicht fähig sind.

Wenn Phosphorsäure-Phenyläther mit essigsaurem Natron, oder mit entsprechenden Salzen, doppelte Zersetzung zeigt, so beweist dies nicht, dass das Radical Phenyl von einer Verbindung in die andere transportirt werde; man kann ebenso gut annehmen, es bleibe mit dem sogenannten typischen Wasserstoff verbunden und es seien die mit diesem Sauerstoff vereinigten Säurereste, welche sich gegen andere Reste austauschen.

Ein wirklicher Transport des Radicals Phenyl wäre dagegen anzunehmen, wenn bei Einwirkung von Jodkalium oder Cyankalium auf eine Verbindung von Phenol mit einer Sauerstoffsäure wirklich Phenyljodid (Monojodbenzol) oder Phenylcyanid (Benzonitril) gebildet würde. Man müsste dann zugeben, die Gruppe C_6H_5 trenne sich von dem typischen Sauerstoff, sie werde also gegen Kalium ausgetauscht. Ich muss bekennen, dass mir Scrugham's Angaben über derartige Zersetzungen, nach eigenen Versuchen, sehr zweifelhaft geworden sind.

Von Interesse scheint mir die Zersetzung des Essigsäure-Phenols durch Schwefelwasserstoffkalium. Man hätte dabei, vom Standpuncte der älteren Ansicht aus, die Bildung von essigsaurem Kali und von Thiophenol (Phenylsulfhydrat) erwarten sollen:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O$$

Die Reaction verläuft indess in anderer Weise; es entsteht Phenol und thiacetsaures Kali:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}S$$

Die Zersetzung erfolgt mit ausnehmender Leichtigkeit. Bringt man Essigsäure-Phenol mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoffkalium zusammen, so tritt Erwärmung ein. Die Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Wasser Phenol aus und die wässrige Lösung enthält thiacetsaures Kali, aus welchem leicht das characteristische Bleisalz und die Thiacetsäure selbst erhalten werden können.

Der doppelte Austausch findet also nicht zwischen dem Metall des Schwefelwasserstoffkaliums und dem Radical Phenyl statt, wie es die ältere Ansicht hätte erwarten sollen; es ist vielmehr das Radical Acetyl, welches gegen Wasserstoff ausgetauscht wird. Das Essigsäure-Phenol verhält sich also nicht wie essigsaures Phenyl, sondern vielmehr wie phenylsaures Acetyl. Die Reaction zeigt deutlich, dass der Sauerstoff des Phenols mit dem Benzolrest C_6H_5 in Verbindung bleibt; sie beweist von Neuem, dass in den aromatischen Substanzen der Sauerstoff des Wasserrestes OH mit dem Kohlenstoff viel fester zusammenhängt, als bei den mehr oder weniger entsprechenden Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper.

Gent, März 1867.

Ueber die Sulfosäuren des Phenols.

Von Aug. Kekulé.

(Belg. Akad. 2. März 1867.)

Das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol ist mehrfach Gegenstand chemischer Untersuchung gewesen, und man hat sogar die Kobalt- und Nickelsalze dieser Säure dargestellt und analysirt. Man ist ausserdem stets der Ansicht gewesen, die so entstehende Substanz sei der Aethylschwefelsäure völlig analog; man betrachtete sie allgemein als den sauren Schwefelsäureäther des Phenylalkohols, als Phenylschwefelsäure; man legte ihr eine so einfache Constitution bei, dass sie kaum Aufmerksamkeit zu verdienen schien, und dass jedenfalls eine nochmalige Untersuchung fast überflüssig erscheinen könnte.

Wenn ich nichtsdestoweniger diesen Körper einer neuen Untersuchung unterwerfen zu müssen geglaubt habe, so geschah dies, weil ich die Ansichten, die man sich allgemein über seine Constitution

macht, nicht theilte. Ich halte die sogenannte Phenylschwefelsäure nicht für einen der Aethylschwefelsäure vergleichbaren sauren Phenyläther der Schwefelsäure; ich glaube vielmehr, dass sie als ein Substitutionsderivat des Phenols aufgefasst werden muss, und dass in ihr ein Rest der Schwefelsäure in ganz ähnlicher Weise enthalten ist wie in den Nitroderivaten ein Rest der Salpetersäure.

Der Unterschied meiner Auffassungsweise von der älteren Ansicht wird wohl aus folgenden Formeln und Betrachtungen noch besser verständlich.

Die ältere Ansicht nimmt an, das Radical Phenyl ersetze 1 At. Wasserstoff der zweibasischen Schwefelsäure, oder, was dasselbe ist, der Rest: $S\Theta_3H = \left.\begin{matrix}S''\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ der Schwefelsäure ersetze den typischen Wasserstoff des Phenylalkohols.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_6\mathrm{H}_5\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_6\mathrm{H}_5\\\mathrm{S}\Theta_3\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{oder:} \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_6\mathrm{H}_5\\\mathrm{S}''\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$$

Phenylalkohol — Phenylschwefelsäure.

Ich glaube, meinerseits, dass der typische Wasserstoff und überhaupt die Hydroxylgruppe: ΘH des Phenols bei der Bildung der sogenannten Phenylschwefelsäure durchaus keine Rolle spielt. Der Wasserrest ΘH findet sich in dem gebildeten Producte unverändert wieder. Der Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$ ist nicht *in* diesen Wasserrest eingetreten; er hat vielmehr *neben* ihm, und unabhängig von ihm, 1 At. Wasserstoff des Benzolkerns: $\mathrm{C}_6\mathrm{H}_5$ ersetzt:

$$\mathrm{C}_6\mathrm{H}_5.\Theta\mathrm{H} \qquad \mathrm{C}_6\mathrm{H}_4\begin{cases}\Theta\mathrm{H}\\\mathrm{S}\Theta_3\mathrm{H}\end{cases} \quad \text{oder} \quad \mathrm{C}_6\mathrm{H}_4\begin{cases}\Theta\mathrm{H}\\\left.\begin{matrix}\mathrm{S}''\Theta_2\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\end{cases}$$

Phenol — Phenolsulfosäure.

Der Schwefelsäurerest steht also nicht durch Vermittlung von Sauerstoff mit der Kohlenstoffgruppe in Verbindung; er ist vielmehr direct an den Kohlenstoff des Benzolkerns gebunden. Mit Einem Worte, die sogenannte Phenylschwefelsäure ist keine Aethersäure, sie ist vielmehr ein Substitutionsderivat des Phenols, eine Sulfosäure.

Ich habe geglaubt, dem Experiment die Entscheidung zwischen beiden Ansichten überlassen zu müssen, und ich will im Nachfolgenden den ersten thatsächlichen Beweis für die Richtigkeit meiner Auffassung mittheilen, indem ich mir vorbehalte weitere Beweise demnächst folgen zu lassen.

Ich muss gleich von Anfang bemerken, dass meine Versuche eine weit grössere Ausdehnung genommen haben, als ich ihnen ursprünglich zu geben beabsichtigte. Der Grund davon liegt darin, dass die Angaben über das bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol entstehende Product noch in anderer Hinsicht irrig sind. Es entsteht

nämlich bei dieser Einwirkung nicht *Eine* Säure; es werden vielmehr *zwei* isomere Säuren gebildet. Keine derselben ist die wahre Phenylschwefelsäure; beide sind Sulfosäuren des Phenols.

I. *Sulfosäuren des Phenols.* Ich habe erwähnt, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol zwei isomere Modificationen der Phenol-Monosulfosäure gebildet werden; ich will diese beiden Substanzen aus Gründen, die in einer spätern Mittheilung ihre Erklärung finden werden, schon jetzt als Phenol-Parasulfosäure und Phenol-Metasulfosäure unterscheiden.

Wenn man Phenol mit etwa dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure mischt (auf 10 Th. Phenol 9 Th. Schwefelsäure-Monohydrat oder 10 Th. käufliche Schwefelsäure), so tritt Erwärmung ein, das Phenol wird flüssig, es löst sich rasch auf, und nach einigen Tagen erstarrt das Product zu einer festen Krystallmasse. Man kann die Reaction durch zeitweises Erhitzen auf dem Wasserbade beschleunigen. Wendet man einen Ueberschuss von Schwefelsäure an und erhitzt man etwas stark oder lange, so wird leicht Phenol-Disulfosäure gebildet, deren Anwesenheit die Trennung und Reinigung der beiden Phenol-Monosulfosäuren sehr erschwert. Man löst das Product in Wasser, sättigt die unzersetzt gebliebene Schwefelsäure durch kohlensaures Blei, zersetzt die geringe Menge gebildeten Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff und stellt aus dem wasserhellen Filtrate Salze dar.

Man überzeugt sich leicht, dass das Product zwei verschiedene Säuren enthält, und es ist schwer verständlich, wie diese Thatsache seither hat übersehen werden können. Auch die Trennung der beiden Sulfosäuren bietet keine besondere Schwierigkeit.

Die Salze der Phenol-Parasulfosäure werden bei Anwendung sehr verschiedener Basen mit Leichtigkeit rein erhalten. Die Phenol-Metasulfosäure erhält man am leichtesten rein durch Darstellung des Kalisalzes, oder durch Bereitung eines basischen Bleisalzes, welches in siedendem Wasser etwas löslich ist und beim Erkalten krystallinisch ausfällt. Ich will eine ausführliche Beschreibung der Salze der zwei Phenol-Monosulfosäuren einer spätern Abhandlung vorbehalten, und ich begnüge mich hier mit einigen kurzen Angaben.

Ein Lösung der Kalisalze scheidet zunächst Krystalle von phenol-parasulfosaurem Kali aus, in Form sechsseitiger, langer Blättchen, die stets wohlausgebildete Flächen zeigen. Die Mutterlauge liefert eine gemischte Krystallisation. Neben dem phenol-parasulfosauren Salze, welches stets etwas gefärbt ist, selbst wenn die Flüssigkeit nahezu farblos war, unterscheidet man leicht Nadeln, Spiesse oder zugespitzte und meist schlecht ausgebildete Prismen von phenol-metasulfosaurem Salze, die stets völlig farblos sind, selbst wenn sie sich aus einer stark gefärbten Flüssigkeit absetzen. Die letzten Mutterlaugen liefern nur, oder fast nur Nadeln des phenol-metasulfosauren Salzes. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man das phenolparasulfosaure Kali in Form grosser und wohlausgebildeter, sechsseitiger Platten, das phenol-metasulfosaure Kali in Form grosser, wohl-

ausgebildeter Prismen. Das erstere Salz ist wasserfrei, das letztere enthält 2 Mol. Krystallwasser. Beide krystallisiren aus heisser alkoholischer Lösung in platten Nadeln.

Auch bei Darstellung der Natronsalze krystallisirt das phenolparasulfosaure Natron zuerst. Es bildet grosse, farblose Prismen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Das phenol-metasulfosaure Salz bleibt in den Mutterlaugen; es krystallisirt schwer und kann auf diesem Weg nicht rein erhalten werden.

Für die Bleisalze ist es ebenfalls das Salz der Phenol-Parasulfosäure, welches zuerst auskrystallisirt. Es bildet lange, feine Nadeln von hohem Atlasglanze, die meist zu grossen Warzen vereinigt sind. Das neutrale Bleisalz der Phenol-Metasulfosäure ist in Wasser ausnehmend löslich; es scheidet sich erst bei längerem Stehen einer syrupdicken Lösung in kleinen Nadeln aus.

Die Barytsalze der zwei Phenol-Monosulfosäuren unterscheiden sich zwar wesentlich in Löslichkeit und in Krystallform; eine Trennung beider Salze kann aber durch Krystallisation nicht erreicht werden.

Ich will noch erwähnen, dass die wässrigen Lösungen der phenol-parasulfosauren und der phenol-metasulfosauren Salze mit basischessigsaurem Bleioxyd Niederschläge von basischen Bleisalzen erzeugen. Man kann also aus jedem Salze leicht die freie Säure abscheiden und so von einem Salze zum andern übergehen.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich wohl zur Genüge, dass die meisten, wenn nicht alle Salze der Phenylschwefelsäure, die früher dargestellt und beschrieben worden sind, offenbar der Phenol-Parasulfosäure zugehören. Da Freund indess zwei Kupfersalze beschrieben hat, so muss ich jetzt schon angeben, dass schon das phenol-parasulfosaure Kupfer, je nach den Bedingungen der Krystallisation, zwei Arten von Krystallen bildet, die sich in Form, in Wassergehalt und in Farbe unterscheiden.

II. *Aether der Phenol-Monosulfosäuren.* Wenn in den Phenolsulfosäuren, wie ich dies oben behauptet habe, die Hydroxylgruppe noch unverändert enthalten ist, so muss sich der Wasserstoff dieser Gruppe durch einatomige Alkoholradicale vertreten lassen, und die Producte müssen den Character der Sulfosäuren beibehalten. Durch Einführung von Methyl müssen zwei Sulfosäuren entstehen, welche dieselbe Zusammensetzung besitzen, wie die Säure (oder die Säuren), welche sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anisol (Methylphenol, Methoxylbenzol) wird darstellen lassen.

Der Versuch hat gezeigt, dass beide Phenol-Monosulfosäuren derartige Abkömmlinge zu liefern im Stande sind. Man erhält diese Aethersalze leicht, indem man ein Salz der Phenol-Parasulfosäure oder der Phenol-Metasulfosäure mit Aetzkali, Alkohol und dem Jodid des betreffenden Alkoholradicals in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Man bedient sich also derselben Methode, nach der Ladenburg vor einiger Zeit die Paraoxybenzoësäure in Anissäure und in Aethyl-Paraoxybenzoësäure umgewandelt hat. Zur Reinigung habe ich die Producte zwei-

mal aus Alkohol umkrystallisirt, in wässriger Lösung mit kohlensaurem Silber behandelt und nochmals aus Alkohol krystallisirt.

Die Kalisalze der Aethyl-Phenolparasulfosäure und der Aethyl-Phenolmetasulfosäure sind einander sehr ähnlich. Beide sind in Wasser sehr löslich und krystallisiren aus wässriger Lösung in farblosen, wasserhaltigen Nadeln. Aus siedendem Alkohol scheidet sich das äthylparaphenolsulfosaure Kali in langen, platten Nadeln, das äthyl-metaphenolsulfosaure Kali in Blättchen aus; das letztere Salz ist in Alhohol weit löslicher als das erste. Die entsprechenden Methylverbindungen werden in derselben Weise erhalten; sie sind in Alkohol weit löslicher als die äthylhaltigen Salze.

Um die so dargestellten methylhaltigen Salze mit den Salzen der aus Anisol bereiteten Sulfosäure vergleichen zu können, habe ich Anisol mit Schwefelsäure behandelt. Das Gemisch erwärmt sich, und erstarrt nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse. Das Kalisalz der Anisolsulfosäure hat dieselbe Zusammensetzung und gleicht in allen Eigenschaften den zwei Kalisalzen, die ich durch Einführen von Methyl in Phenol-Parasulfosäure und Phenol-Metasulfosäure dargestellt habe. Ich kann nicht angeben, ob es der einen oder der andern zugehört, da die Kalisalze der beiden synthetisch dargestellten Säuren sich so ähnlich sehen, dass man sie nicht unterscheiden kann. Ich vermuthe, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Anisol ebenfalls zwei isomere Säuren gebildet werden, und ich glaube beim Eindampfen des anisolsulfosauren Kalis zwei verschieden krystallisirte Salze beobachtet zu haben, deren Trennung indess nicht gelang.

Die Versuche, deren wesentliche Resultate ich im Vorhergehenden kurz zusammengestellt habe, zeigen deutlich, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol zwei isomere Sulfosäuren gebildet werden. Sie beweisen hinlänglich, dass keine dieser Säuren die der Athylschwefelsäure analoge Phenylschwefelsäure ist.

Dass gleichzeitig zwei isomere Modificationen der Phenol-Monosulfosäure erhalten werden, kann nicht Wunder nehmen, wenn man sich daran erinnert, dass auch bei Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol zwei Modificationen des Mononitrophenols entstehen, und dass, nach Körner's Versuchen, auch beim Behandeln von Phenol mit Jod und Jodsäure zwei Modificationen des Monojodphenols gebildet werden. Die Phenolsulfosäuren (die sogenannte Phenylschwefelsäure) stehen zum Phenol genau in derselben Beziehung wie die Benzolsulfosäure zum Benzol; und wenn man die aromatischen Carbonsäuren mit den Sulfosäuren vergleichen, also die Benzoësäure als Benzolcarbonsäure ansehen will, so erscheinen die Phenolsulfosäuren völlig analog der Paraoxybenzoësäure, Oxybenzoësäure und Salicylsäure.

C_6H_6	$C_6H_5.CO_2H$	$C_6H_5.SO_3H$
Benzol	Benzolcarbonsäure (Benzoësäure)	Benzolsulfosäure (Sulfobenzolsäure).

$C_6H_5.OH$ Oxybenzol (Phenol)	$C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$ Oxybenzolcarbonsäure (oder Phenolcarbonsäure, z. B. Paraoxybenzoësäure)	$C_6H_4\begin{cases}OH\\SO_3H\end{cases}$ Oxybenzolsulfosäure (oder Phenolsulfosäuren).
$C_6H_5.O(CH_3)$ Methoxylbenzol (Anisol)	$C_6H_4\begin{cases}O(CH_3)\\CO_2H\end{cases}$ Methoxylbenzolcarbonsäure (Anissäure)	$C_6H_4\begin{cases}O(CH_3)\\SO_3H\end{cases}$ Methoxylbenzolsulfosäure (Methylphenolsulfosäure).

Man kann es schon jetzt als nachgewiesen betrachten, dass die Einwirkung der Schwefelsäure auf aromatische Substanzen fast stets in dieser Weise erfolgt; die Producte sind den Substitutionsderivaten analoge Sulfosäuren. Für die aus Anilin entstehende Sulfanilinsäure ist diese Ansicht schon dadurch als bewiesen anzusehen, dass diese Säure, wie Schmitt gezeigt hat, ein Diazoderivat zu liefern im Stande ist. Für die aus Benzoësäure, aus Salicylsäure und aus zahlreichen ähnlichen Körpern entstehenden Sulfosäuren ist schon die Basicität beweisend.

Eine derartige Einwirkung der Schwefelsäure findet indess, in einzelnen Fällen wenigstens, auch bei Substanzen aus der Klasse der Fettkörper statt. Nicht nur bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylen u. s. w., sondern auch bei Behandlung von Essigsäure u. s. f. mit Schwefelsäure wird an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff durch den Schwefelsäurerest SO_3H vertreten, worauf ich vor jetzt 9 Jahren bereits aufmerksam gemacht habe (Ann. Ch. Pharm. 106, 146.)

Gent, März 1867.

Ueber einige Abkömmlinge des Phenols.

Von Heinrich Brunck.

Das Studium der Isomerien unter den aromatischen Verbindungen hat in neuerer Zeit namentlich durch Kekulé's geistreiche Theorie ungemein an Interesse gewonnen. Es wird jetzt nöthig eine möglichst grosse Anzahl von Benzolderivaten auf möglichst verschiedenen Wegen darzustellen, und sie in Bezug auf Identität oder Isomerie sorgfältigst zu vergleichen. Besonderes Interesse bieten in dieser Hinsicht die Substitutionsproducte des Phenols und namentlich diejenigen Phenolderivate, welche neben der Nitrogruppe noch Chlor, Brom oder Jod enthalten.

Herr Dr. Körner ist schon seit längerer Zeit in Kekulé's Laboratorium mit einer ausführlichen Untersuchung beschäftigt, die im Allgemeinen das Studium isomerer Benzolderivate zur Aufgabe hat. Er hat vor einiger Zeit eine grössere Anzahl brom- und jodhaltiger Phenolderivate beschrieben (Ann. Ch. Pharm. 137, 197) und ausser-

dem einige Abkömmlinge des Phenols, welche neben Brom und Jod noch die Nitrogruppe enthalten. In einer neuern Mittheilung (Compt. rend. 63, 564) hat er das Ziel, welches er durch seine Untersuchungen zu erreichen hofft, bestimmter angegeben. Er glaubt, dass es ihm nicht nur gelingen werde, nachzuweisen, bei welchen Benzolderivaten die Vertretung an entsprechenden Orten stattgefunden habe, er hofft vielmehr die speciellen chemischen Orte, an welchen die Vertretung stattgefunden hat, bestimmter feststellen zu können.

Da zur Lösung einer derartigen Frage eine ungemein grosse Anzahl einzelner Thatsachen festgestellt werden muss, so habe ich es übernommen einzelne Abkömmlinge des Phenols darzustellen, um so die Vergleichung dieser Körper mit etwa auf anderem Wege dargestellten oder noch darzustellenden Substanzen von gleicher Zusammensetzung zu ermöglichen.

Ich habe zunächst durch Einwirkung von Brom auf nitrirte Phenole einige Substitutionsproducte des Phenols dargestellt, welche gleichzeitig die Nitrogruppe und Brom enthalten.

Ich habe weiter die beiden Modificationen der einfach nitrirten Phenole in die entsprechenden Methyläther verwandelt und diese nitrirten Aether mit dem Producte verglichen, welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenolmethyläther (Anisol) gebildet wird.

Ich habe endlich die beiden nitrirten Phenolmethyläther durch Reduction in die entsprechenden Amidoderivate (Anisidine) umgewandelt.

Monobromnitrophenol $C_6H_3Br.NO_2.OH$, durch Einwirkung von Brom auf Nitrophenol dargestellt, bildet, aus Alkohol krystallisirt, glänzende gelbe Blättchen, die bei 88° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Aether und heissem Alkohol und sind sublimirbar.

Monobromnitrophenolkalium $C_6H_3.Br.NO_2.OKa + 2H_2O$. In Wasser ziemlich lösliche, lange und zugespitzte 4seitige Nadeln von blutrother Farbe. Ueber Schwefelsäure verliert es sein Krystallwasser und zerfällt in ein dunkelrothes Pulver.

Monobromnitrophenolbaryum $(C_6H_3.Br.NO_2.O)_2Ba$. Krystallisirt wasserfrei in prachtvoll dunkelrothen, goldglänzenden Schuppen.

Monobromnitrophenolsilber $C_6H_3.Br.NO_2.OAg$. Ein dunkelrother Niederschlag. Blutrothe, goldglänzende Blättchen von obiger Zusammensetzung.

Bibromnitrophenol $C_6H_2.Br_2.NO_2.OH$. Durch Wechselwirkung zwischen 2 Mol. Br und Mononitrophenol erhalten. Diese Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in grossen goldgelben Prismen, deren Schmelzpunct bei 117,5° liegt; sie ist leicht sublimirbar. — Das so dargestellte Bibromnitrophenol ist identisch mit dem von Körner (Ann. Ch. Pharm. 137, 197 oder diese Zeitschr. N. F. 2, 148) durch Nitrirung der Bibromphenylsäure erhaltenen Producte.

Salze des Bibromnitrophenols. Kaliumsalz: scharlachrothe, platte Nadeln mit Goldglanz; leicht löslich in heissem Wasser, leichter in

heissem Alkohol. *Baryumsalz* (Körner a. a. O.): aus feinen Nadeln bestehender orangerother Niederschlag. *Silbersalz* (Körner a. a. O.): braunrother Niederschlag.

Monobromisonitrophenol $C_6H_3.Br.NO_2.OH$. Product der Einwirkung von 1 Mol. Br auf Isonitrophenol; krystallisirt aus wässrigem Weingeist, sowie aus Aether in langen, weissen, atlasglänzenden Nadeln von 102° Schmelzpunct. Es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Monobromisonitrophenolkalium in Wasser leicht löslich, hinterbleibt beim Verdunsten desselben in rothen Krystallkrusten. Das *Natriumsalz*, ebenfalls leicht in Wasser löslich, bildet kleine citronengelbe Nädelchen, die durch Wasserverlust sich roth färben. Das *Bleisalz* ist ein unlösliches, gelbes Pulver.

Monobromisonitrophenolbaryum $(C_6H_3.Br.NO_2.O)_2Ba + 6H_2O$. Dieses Salz krystallisirt in orangegelben, büschelförmig gruppirten, kleinen Nadeln, die in trockner Luft verwittern und ziemlich schwer löslich in Wasser sind.

Monobromisonitrophenolsilber $C_6H_3.Br.NO_2.OAg$. Feine rothe Nadeln von geringer Löslichkeit in Wasser.

Bibromisonitrophenol $C_6H_2.Br_2.NO_2.OH$. Aus Isonitrophenol und 2 Mol. Br dargestellt. Schöne prismatische Krystalle, schwer löslich in Wasser, löslich in Aether und besonders in Alkohol. Es schmilzt bei 141° und zersetzt sich wenige Grade darüber ohne zu sublimiren.

Bibromisonitrophenolkalium $C_6H_2.Br_2.NO_2.OKa$. Krystallisirt wasserfrei in sehr schönen orangegelben, büschelförmig gruppirten Nadeln von Atlasglanz. Ein wasserhaltiges Salz bildet hellgelbe Blättchen von der Zusammensetzung $C_6H_2.Br_2.NO_2.OKa + 2H_2O$. Sie verlieren ihr Krystallwasser in trockner Luft.

Bibromisonitrophenolbaryum $(C_6H_2.Br_2.NO_2.O)_2Ba + 10H_2O$. Lange, glänzende hellgelbe Nadeln. Sie zerfallen an der Luft, schneller über Schwefelsäure in ein rothes Pulver.

Bibromisonitrophenolsilber $C_6H_2.Br_2.NO_2.OAg$. In Wasser wenig lösliche feine gelbliche Nadeln.

Methyläther der einfach nitrirten Phenole. Fritsche hat durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Silbersalze der beiden isomeren Nitrophenole, deren Aethyläther dargestellt; ich habe nach dessen Verfahren und mit Jodmethyl arbeitend die *Methyläther* erhalten. Das von Cahours (Ann. Ch. Pharm. 74, 299) beschriebene Product der Nitrirung des Anisols ist nach meinen Untersuchungen ein Gemenge dieser beiden Aether.

Mononitrophenolmethyläther (Mononitroanisol) $C_6H_4.NO_2.O.CH_3$. Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Jodmethyl im Ueberschusse auf Mononitrophenolsilber, als ein gelbliches Oel von 265° Siedepunct; dieselbe erstarrt bei 0° und schmilzt wieder bei + 9°. Das spec. Gewicht desselben wurde bei 26° zu 1,249 gefunden. Es besitzt einen angenehmen Geruch und ist mit den Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Isonitrophenolmethyläther (Isonitranisol) $C_6H_4.NO_2.O.CH_3$. Wie die vorige Verbindung mit Anwendung von Isonitrophenolsilber dargestellt. Diese Verbindung krystallisirt in grossen rhombischen Säulen, die bei 48° schmelzen, mit den Wasserdämpfen flüchtig sind und bei 258—260° sieden.

Nitrirung des Anisols. Kleine Mengen Anisol wurden, in einer Kältemischung abgekühlt, mit Salpetersäuremonohydrat nitrirt, das schwarze ölige Rohproduct im Wasserdampf destillirt und daraus durch Abkühlen eine bei 48° schmelzende, durch Rectificationen des flüssig gebliebenen Theils eine bei 265° siedende Verbindung abgeschieden. Diese beiden Verbindungen, das *Mononitroanisol* und das *Isonitroanisol*, erwiesen sich identisch mit den oben beschriebenen Körpern.

Methyläther der amidirten Phenole (Anisidine). Durch Reducirung seines Nitranisols hat Cahours eine Verbindung erhalten, die er Anisidin genannt und deren Eigenschaften mit der von mir Isanisidin bezeichneten Substanz übereinstimmen. Da ich nachgewiesen, dass sein Nitranisol ein Gemenge zweier isomeren Verbindungen ist, so ist anzunehmen, dass er bei der Reinigung des Reductionsproductes die damit isomere Base eliminirt hat. — Ich habe zur Reduction des Nitranisols und Isonitroanisols Zinn und Salzsäure angewendet und aus den so erhaltenen Zinndoppelsalzen in bekannter Weise die salzsauren Salze und daraus die Basen dargestellt.

Der *Monamidophenolmethyläther* (Anisidin) $C_6H_4.NH_2.OCH_3$ wurde aus Nitranisol als ein farbloses Oel erhalten, das bei 216° siedet, unter 0° nicht fest wird und bei 26° eine Dichte von 1,108 besitzt. Das *salzsaure Anisidin* $C_6H_4.NH_2OCH_3 + HCl$ krystallisirt in grossen, farblosen rhombischen Tafeln, die sehr löslich in Wasser sind.

Isamidophenolmethyläther (Isanisidin) $C_6H_4.NH_2.OCH_3$. Krystallisirt aus Weingeist, sowie aus Aether in farblosen Säulen, die bei 52° schmelzen. Es ist ohne Zersetzung flüchtig. Das *salzsaure Isanisidin* $C_6H_4.NH_2.OCH_3 + HCl$ krystallisirt in farblosen Blättchen von grosser Löslichkeit in Wasser.

Diese Untersuchung wurde zum grössten Theile im Laboratorium zu Gent ausgeführt; sie wurde in Tübingen beendet.

Ueber das Monochlorphenol.

Von Ed. Dubois.

(Belg. Akad. 2. Febr. 1867.)

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt (diese Zeitschr. N. F. 2, 705), dass bei Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phenol Monochlorphenol gebildet wird. Ich wurde so dazu veranlasst die Einwirkung von Chlor auf Phenol von Neuem der Untersuchung zu unterwerfen, um

nachzuweisen, ob das so entstehende Monochlorphenol mit demjenigen identisch ist, welches ich mittelst Sulfurylchlorid dargestellt hatte.

Durch Behandeln von Phenol mit Chlor hat man bis jetzt, wie bekannt, kein Monochlorphenol, sondern nur an Chlor reichere Substitutionsproducte erhalten. Griess (Ann. Ch. Pharm. 120, 286) hat indess, indem er in ein Pfund Phenol 15 Stunden lang Chlor einleitete und das Rohproduct direct mit Salpetersäure behandelte, ein Monochlordinitrophenol dargestellt. Er bezweifelt die Existenz des Monochlorphenols nicht, und er meint seine Darstellung sei wahrscheinlich nur desshalb noch nicht gelungen, weil es in seinen physikalischen Eigenschaften voraussichtlich dem Phenol sehr nahe stehe. Er fügt indess bei: „es wäre auch möglich, dass bei Behandlung des Phenols mit Chlor gleich Dichlor- und Trichlorphenol entstehen, und dass diese bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure Chlor gegen Untersalpetersäure austauschen.“ Er hält diese Hypothese für wenig wahrscheinlich, weil es ihm nicht gelang Nitrodichlorphenol aufzufinden, welches offenbar hätte gebildet werden müssen; und weil er ausserdem fand, dass das Trichlorphenol beim Kochen mit Salpetersäure kein Nitroderivat erzeugt.

Ich habe in etwa 500 Grm. Phenol einen langsamen Strom von Chlorgas eingeleitet. Es findet direct Einwirkung statt, und es ist zweckmässig das Phenol während der Reaction abzukühlen. Nach etwa 12 bis 13 Stunden wurde abdestillirt. Es ging anfangs unverändertes Phenol über und dann zwischen 215° und 225° ein Product, aus welchem durch Rectification Monochlorphenol abgeschieden werden konnte. Die flüchtigen Antheile des Destillats wurden von Neuem mit Chlor behandelt u. s. w. Es gelingt so leicht sich in kurzer Zeit beträchtliche Mengen von Monochlorphenol darzustellen. Die Bildung von Producten, deren Siedepunct höher liegt als 225°, wurde nicht beobachtet.

Das so dargestellte Monochlorphenol stimmt in allen Eigenschaften mit demjenigen überein, welches ich früher mittelst Sulfurylchlorid erhalten hatte.

Ich habe es für geeignet gehalten das nach beiden Methoden bereitete Monochlorphenol durch Behandlung mit Salpetersäure in das entsprechende Binitroderivat umzuwandeln, um dieses mit der von Griess beschriebenen Chlornitrophenylsäure vergleichen zu können, und ausserdem um die Identität der zwei von mir dargestellten Producte völlig fest zu stellen. Ich erhielt aus beiden Monochlorphenolen dasselbe Nitroderivat; meine Beobachtungen über dieses weichen indess von den von Griess gemachten Angaben in einzelnen Puncten ab und ich will sie daher kurz mittheilen.

Trägt man Monochlorphenol portionsweise in gewöhnliche Salpetersäure ein, so tritt nach kurzer Zeit heftige Reaction ein. Nach einigen Stunden hat sich eine gelbe Krystallmasse abgeschieden, die stark nach Chlorpikrin riecht. Man wäscht die Krystalle mit kaltem Wasser aus, führt die Säure durch Kochen mit kohlensaurem Kali in

das Kalisalz über, krystallisirt dieses mehrmals um und versetzt zuletzt mit Salzsäure.

Das Monochlorbinitrophenol bildet gelbe Krystalle; es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem weit leichter löslich[1]. Es riecht ähnlich wie Safran und färbt die Haut intensiv gelb. Bei vorsichtigem Erhitzen kann es unzersetzt verflüchtigt werden. Es schmilzt bei 81° und erstarrt bei 69°. Griess giebt den Schmelzpunct seiner Säure bei 103°, den Erstarrungspunct bei 95°; ich halte es daher für geeignet beizufügen, dass Bestimmungen an verschiedenen Präparaten, die aus reinen Salzen abgeschieden und zum Theil mehrfach umkrystallisirt waren, dieselben Resultate gaben.

Die Salze des Monochlorbinitrophenols werden leicht durch Sättigen der Säure mit kohlensauren Salzen oder durch doppelte Zersetzung erhalten. Sie sind meist in Wasser sehr wenig löslich.

Das *Kalisalz* scheidet sich aus unreinen Lösungen in feinen Nadeln, aus reinen Lösungen in langen, flachen Nadeln aus, die starken Glanz und eine prachtvoll rothe Farbe besitzen. Das *Natronsalz* bildet meist verworrene Aggregate, die in ihrem Habitus an Flechtenarten erinnern; es ist matt ziegelroth. Das *Ammoniaksalz* bildet lange gelbe Nadeln. Das *Barytsalz* ist schön goldgelb; es krystallisirt ebenfalls in feinen Nadeln. Das *Silbersalz* schiesst in stark glänzenden rothen Nadeln an. Das *Bleisalz* stellt feine orangerothe Nädelchen dar, die selbst in siedendem Wasser kaum löslich sind.

Sollte eine ausführlichere Untersuchung des Monochlorbinitrophenols die Verschiedenheit der von Griess und der von mir dargestellten Substanzen bestätigen, so gewönne die von Griess schon ausgesprochene Hypothese an Wahrscheinlichkeit. Man müsste dann annehmen, Griess habe durch zufällige Versuchsbedingungen Bichlorphenol erhalten, und dieses sei, unter Verlust von Chlor, in Monochlorbinitrophenol umgewandelt worden.

Gent, März 1867.

Ueber die Carminsäure.

Von H. Hlasiwetz und A. Grabowski.

(Ann. Chem. Pharm. 141, 329.)

Verf. haben gefunden, dass die Carminsäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure einen Zucker und einen Körper von der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_7$ liefert, den Verf. Carminroth nennen. Zur

---

[1] Die Substanz bildet, wie Körner beobachtet hat, bei langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung grosse, wohlausgebildete Krystalle von höchst eigenthümlicher Form. A. Kek.

Darstellung dieser Körper wird der durch Bleizucker in einem filtrirten Cochenilleabsud entstehende violette Niederschlag mit viel Wasser gewaschen, dann noch feucht mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, aus der vom Bleisulphat abfiltrirten dunkelrothen Flüssigkeit noch etwas Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat vom Schwefelblei einige Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure (10 Cc. rectificirte englische auf 1 Pfd. Cochenille) gekocht. Darauf wird aufgeschlämmtes Baryumcarbonat zugesetzt; sobald die freie Schwefelsäure gesättigt ist, wird die vorher rothe Flüssigkeit violett, und neue Mengen von Baryumcarbonat bringen nicht mehr einen weissen Niederschlag hervor, sondern einen violetten. Sobald dieses eintritt, wird möglichst rasch filtrirt und sofort wieder mit Bleizucker gefällt. Der Niederschlag enthält das Carminroth, das meist schwach rothe Filtrat eine Baryumverbindung des Zuckers. Letztere wird gewonnen, indem man die Lösung mit Schwefelwasserstoff von etwas gelöstem Blei befreit und dadurch gleichzeitig entfärbt, das Filtrat vom Schwefelblei bei sehr gelinder Wärme, besser im Vacuum verdunstet und mit Alkohol fällt. Die Baryumverbindung fällt in weissen Flocken, die in gelinder Wärme zu einer gummiartigen, zu weissem Pulver zerreiblichen Masse eintrocken. Ihre Zusammensetzung ist $(\text{Є}_6H_9\text{Θ}_5)_2Ba$. Der Zucker, durch Eindampfen der vom Baryum durch Schwefelsäure befreiten Lösung im Vacuum erhalten, ist eine honiggelbe, weiche, amorphe, in Alkohol kaum lösliche Masse von schwachem Caramelgeruch und bitterlichem Geschmack, nicht gährungsfähig, optisch unwirksam; verbrennt mit allen Erscheinungen, die der Zucker zeigt, reducirt die Trommer'sche Kupferlösung und giebt die Pettenkofer'sche Probe. Bei anhaltendem Erhitzen im Wasserbade färbt er sich dunkel unter Gewichtsabnahme und Entwicklung von Caramelgeruch. Bei 50° getrocknet besitzt er die Zusammensetzung $\text{Є}_6H_{10}\text{Θ}_5$, bei 100° annähernd $\text{Є}_6H_8\text{Θ}_4$.

Zur Darstellung des Carminroth's wird der sorgfältig gewaschene Bleiniederschlag mit Wasser angerührt, dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch er sich scharlachroth färbt. Sobald die Farbe durch weiteren Säurezusatz sich nicht mehr verändert, wird filtrirt, das von etwas Blei durch Schwefelwasserstoff befreite Filtrat bei ganz gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand nochmals in Wasser gelöst und die Flüssigkeit nach Entfernung einer kleinen Menge harziger Flocken im Vacuum ganz ausgetrocknet. — Das Carminroth ist eine dunkelpurpurrothe glänzende Masse mit grünem Reflex, zerreiblich zu einem dunkelzinnoberrothen, sehr wenig hygroscopischen Pulver, unlöslich in Aether, mit schön rother Farbe löslich in Alkohol und in Wasser. Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab, nach Abzug einer Spur von Kalk, Eisen und Phosphorsäure enthaltender Asche, die Formel $\text{Є}_{11}H_{12}\text{Θ}_7$. — Die Kaliumverbindung des Carminroths $\text{Є}_{11}H_{10}K_2\text{Θ}_7$ entsteht durch Zusatz von alkoholischer Kalilauge zu einer alkoholischen Lösung von Carminroth als anfangs rother, bei weiterem Zusatze von Kaliumhydrat violettrother Niederschlag, der bei Luftabschluss

mit Alkohol gewaschen wird. Nach dem Trocknen bildet er dunkelviolettrothe Stücke, die zu einem ebenso gefärbten Pulver zerreiblich und in Wasser mit intensiver Purpurfarbe löslich sind. Durch Fällung dieser Lösung mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und Zinkvitriol entstehen dunkelviolette Niederschläge $C_{11}H_{10}BaO_7$, $C_{11}H_{10}CaO_7$ und $C_{11}H_{10}ZnO_7$; zur Analyse wurde die Zinkverbindung bei 120°, die übrigen bei 130° getrocknet. — Eine Zinkverbindung $(C_{11}H_{11}O_7)_2Zn$ wird erhalten, wenn man eine Lösung des Carminroths oder der Carminsäure (erhalten durch Zersetzung des Bleiniederschlags aus Cochenilleabsud mit Schwefelsäure) mit granulirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure versetzt, und die nach 24 Stunden dunkelorangegelb gewordene Flüssigkeit stehen lässt bis zur vollständigen Sättigung der Schwefelsäure. Das Zinksalz setzt sich dann nach einiger Zeit an den Wänden des Gefässes als eine im durchscheinenden Licht grüne Masse an, die sich allmälig vermehrt und pulverig zu Boden fällt. Setzt man die von Zink abfiltrirte Flüssigkeit der Luft aus, so setzt sich noch mehr ab, besonders wenn man ein wenig Ammoniak zusetzt; die Flüssigkeit darf aber nicht alkalisch werden. Die Zinkverbindung wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol ausgekocht. Jede auch sehr verdünnte Säure zersetzt sie sofort mit carminrother Farbe.

Die Lösung des Carminroths wird durch Kochen mit Zink und Schwefelsäure in kurzer Zeit licht citronengelb, auch durch Behandlung mit Natriumamalgam bei Luftabschluss fast vollständig entfärbt. Die entstehenden Reductionsproducte, die sich besonders in alkalischer Lösung ausserordentlich leicht verändern, wurden nicht näher untersucht.

Nachdem so die Zersetzungsproducte der Carminsäure untersucht sind, lässt sich daraus ein Rückschluss auf die Zusammensetzung der Carminsäure selbst machen, für welche von Schaller (diese Zeitschr. N. F. 1, 139) die Formel $C_9H_{10}O_6$, von Schützenberger (Jahresber. 1858, 462) die Formel $C_9H_8O_5$, und von Warren de la Rue (Ann. Ch. Pharm. 64, 20) die Formel $C_{14}H_{14}O_8$ aufgestellt ist. Keine dieser Formeln erklärt die Umsetzung der Carminsäure in Zucker und Carminroth. Eine Formel $C_{17}H_{18}O_{10}$ führt zu der Umsetzungsgleichung:

$$C_{17}H_{18}O_{10} + 2H_2O = C_{11}H_{12}O_7 + C_6H_{10}O_5.$$

Diese Formel verlangt 56,1 Proc. Kohlenstoff und 4,4 Proc. Wasserstoff; Schützenberger fand 55,1 Proc. und 4,1 Proc. Verf. haben zur Controlirung derselben noch ein Kalium- und ein Baryumsalz der Carminsäure dargestellt. Ersteres, erhalten durch die Fällung einer alkoholischen Lösung der Carminsäure mit alkoholischer Kalilauge, bildet einen dunkelvioletten Niederschlag, nach dem Trocknen dunkelviolette Stücke, die ein ziemlich hygroscopisches Pulver geben. Bei 100° noch pulverig, erweicht das Salz bei 120° und ist dann schwer auszutrocknen; die Analyse einer bei 125—130° getrockneten Probe stimmt mit der Formel $C_{17}H_{16}K_2O_{10} + \frac{1}{2}H_2O$. — Die purpurrothe

wässrige Lösung wird gefällt durch Chlorbaryum, Chlorcalcium und Chlorstrontium. Das schwärzlich violette Baryumsalz ist bei 130° $C_{17}H_{16}BaO_{10}$.

Unter dem Namen Coccinin beschreiben die Verf. noch ein Zersetzungsproduct der Carminsäure. Dasselbe wird erhalten, indem man Kaliumhydrat mit wenig Wasser in einer Silberschale zergehen lässt, dann Carminroth (1 Thl. auf 3 Thl. Kaliumhydrat) oder ebenso gut die leichter zu erhaltende Carminsäure (1 Thl. auf 4—5 Thl. Kaliumhydrat) einträgt, so lange erhitzt, bis eine Probe der anfangs fast schwarzen, später braun werdenden Schmelze sich in Wasser nicht mehr mit purpurrother, sondern mit goldbrauner Farbe löst, dann schnell mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, und die von einem harzigen Producte abfiltrirte Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wird mit Wasser gewaschen, dann von einem braunen Extract durch Abpressen durch feine Leinwand und Waschen mit ganz verdünntem Alkohol befreit und schliesslich aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Neben Coccinin bilden sich Oxalsäure, Bernsteinsäure und Essigsäure oder eine ihr sehr ähnliche Säure. Die Ausbeute an Coccinin ist stets gering, sie kann bis auf Spuren herabsinken, wenn das Schmelzen mit Kaliumhydrat zu lange fortgesetzt wird; auch ist es rathsam, nicht mehr als 5—6 Grm. Carminsäure auf einmal in Arbeit zu nehmen.

Das Coccinin krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten weingeistigen Lösung in gelben flimmernden Blättchen, die in Masse einen Stich ins Grüne haben, unter dem Mikroskope als durchsichtige, strohgelbe, rechtwinklige rhombische Täfelchen erscheinen und die Farbenerscheinungen polarisirender Krystalle zeigen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, viel schwerer in Aether. Es löst sich leicht in sehr verdünnten Alkalien mit gelber Farbe; diese Lösungen werden an der Luft zuerst grün, dann durch gemischte Farbentöne hindurch violett und zuletzt prächtig purpurroth. Wird eine schwach ammoniakalisch gemachte Lösung im Reagenzrohre mit Luft geschüttelt, so wird sie violett. Eine verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist in der Kälte gelb, wird durch Zusatz einiger Körnchen Braunstein oder durch Erhitzen indigblau. Eine alkoholische Lösung des Coccinins wird durch Natriumamalgam sofort grün unter Ausscheidung von Flocken; an der Luft wird die grüne Lösung indigblau und setzt einen dunkelblauen Körper ab. Nach diesem Verhalten sind Verf. geneigt, das Coccinin für einen dem Chinon oder der Pyrogallussäure ähnlichen Körper zu halten.

Das Coccinin verliert beim Trocknen bei 115—120° nicht merklich an Gewicht. Die Analyse von Präparaten und von 3 verschiedenen Darstellungen ergab 64,3—65 Proc. Kohlenstoff und 4,3—4,8 Proc. Wasserstoff, was annähernd mit der Formel $C_{14}H_{12}O_5$ übereinstimmt. — Beim Ueberleiten von Ammoniak über Coccinin wurden

5,5—5,8 Proc. desselben aufgenommen; eine Formel $C_{14}H_{12}O_5 + NH_3$ verlangt 5,1 Proc. — In der alkoholischen Lösung entsteht durch Bleizucker ein gelblicher Niederschlag, der sehr rasch violett wird, deshalb zur Analyse untauglich ist. — Einen dem Coccinin ähnlichen Körper hat bereits Schaller (a. a. O.) bei der Darstellung der Carminsäure beobachtet, aber nicht näher untersucht.

Ueber die Verbindungen der Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen und deren Anwendung bei der Analyse.

Von Berthelot.

(Bull. soc. chim. 7, 30.)

1. *Darstellung.* Zur Darstellung dieser von Fritzsche entdeckten Verbindungen bedient sich der Verf. einer bei 20—30° gesättigten Lösung von Pikrinsäure in gewöhnlichem Alkohol und lässt diese auf 3 verschiedene Weisen auf die Kohlenwasserstoffe einwirken: 1. man fügt die Pikrinsäurelösung zu einer kalt gesättigten Lösung des Kohlenwasserstoffs in gewöhnlichem oder absolutem Alkohol. Das Naphtalin giebt auf diese Weise sofort oder beim Umrühren mit einem Glasstab einen characteristischen in schönen gelben Nadeln krystallisirenden Niederschlag, aber das Naphtalin ist auch der einzige Kohlenwasserstoff, der auf diese Weise gefällt wird; andere Kohlenwasserstoffe, welche fähig sind ähnliche Verbindungen zu liefern, sind zu wenig löslich in kaltem Alkohol. Bisweilen erhält man aber auch mit diesen eine Fällung, namentlich wenn sie mit anderen flüssigen Producten gemengt sind, die die Löslichkeit in Alkohol befördern; 2. man mischt die heisse alkoholische Lösung des Kohlenwasserstoffs mit der Pikrinsäurelösung; oder 3. man löst den Kohlenwasserstoff in der Hitze in der kalt gesättigten Pikrinsäurelösung auf, kocht einige Augenblicke und lässt erkalten. Der Verf. hat characteristische Verbindungen mit Naphtalin, Reten, Anthracen und Homologen desselben, Chrysen, Benzerythren[1]) und einen bei 260° flüchtigen Kohlenwasserstoff im rohen Anthracen erhalten. Das Benzol und seine Homologen und das Styrol geben unter diesen Verhältnissen keine Niederschläge, obgleich man nach Fritzsche's und des Verf.'s Versuchen mit dem Benzol, Cumol und Styrol noch Verbindungen erhalten kann, wenn man die Pikrinsäure direct in dem Kohlenwasserstoffe auflöst. Das Diphenyl und die Homologen desselben, die Terpene, die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgas-, Aethylen- und Acetylenreihe verbinden sich nicht mit Pikrinsäure bei Gegenwart von Alkohol.

2. *Eigenschaften.* — a. *Naphtalin* $C_{10}H_8$. Schöne, sternförmig vereinigte, gelbe Nadeln, schon mit blossem Auge erkennbar, besser

---

1) So nennt der Verf. den Kohlenwasserstoff, der bei der Einwirkung von Hitze auf das Benzol entsteht und nach dem Chrysen überdestillirt (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 707).

unter dem Mikroskop. In überschüssigem Alkohol unter Zersetzung löslich. Diese Verbindung ist besonders geeignet um das Naphtalin von dem sehr ähnlichen Diphenyl zu unterscheiden. — b. *Reten* $C_{18}H_{18}$. Schöne orangefarbene, sonst der Naphtalinverbindung sehr ähnliche Nadeln, unterscheidet sich von dieser dadurch, dass sie sich in den kalten alkoholischen Lösungen des Kohlenwasserstoffs nicht bildet. — c. *Anthracen* $C_{14}H_{10}$. Stark glänzende rubinrothe Nadeln, die unter dem Mikroskope als eine Menge abgebrochener Prismen erscheinen. Sie ist von allen Verbindungen diejenige, welche durch überschüssigen Alkohol am leichtesten zersetzt wird. Man braucht nur zu ihrer rothen Lösung etwas Alkohol zu setzen, so färbt sie sich sofort gelb und liefert beim Verdunsten unter dem Mikroskope Anthracenkrystalle, die nur noch wenig der rothen Verbindung beigemengt enthalten. Dasselbe tritt ein, wenn die Pikrinsäurelösung bei sehr niedriger Temperatur gesättigt worden ist. Das beste Resultat erhält man, wenn man das Anthracen in einer bei 30—40° gesättigten Pikrinsäurelösung auflöst. Das rohe Anthracen aus Steinkohlentheer enthält noch andere Substanzen, wahrscheinlich Homologe des Anthracens, welche ähnliche Verbindungen mit Pikrinsäure liefern. — d. *Chrysen* $C_{18}H_{12}$. In kalten Lösungen entsteht kein Niederschlag. Löst man den Kohlenwasserstoff aber in der Hitze in der kalt gesättigten Pikrinsäurelösung auf und kocht einige Zeit, so bildet sich beim Erkalten ein gelber Niederschlag von körnigem Aussehen, der unter dem Mikroskope betrachtet, aus Büscheln von kleinen Nadeln besteht. Enthält die siedende alkoholische Lösung einen Ueberschuss an Chrysen oder zu wenig Pikrinsäure, so scheiden sich beim Erkalten neben diesen Nadeln noch weisse durchsichtige Spiesse von Chrysen ab. Enthält das Chrysen noch Benzerythren, so werden die gelben Büschel von Pikrinsäure-Chrysen bräunlich und vermindern ihr Volumen, bis sie zuletzt zu runden Massen werden, die das Aussehen von kleinen Tröpfchen haben. Vielleicht liegt zwischen dem Chrysen und dem Benzerythren noch ein anderer Kohlenwasserstoff, dem diese eigenthümliche Pikrinsäure-Verbindung zukommt. — e. *Benzerythren*. Dieser Kohlenwasserstoff, der auch im rohen Anthracen enthalten ist, ist fast unlöslich in Alkohol, selbst in siedendem. Erhitzt man ihn aber in einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung, so scheiden sich beim Erkalten bräunlichgelbe Flocken ab, die unter dem Mikroskope körnig erscheinen. — f. *Bei 260° flüchtiger Kohlenwasserstoff im rohen Anthracen*. Durch fractionirte Destillation der flüchtigsten Theile des rohen Anthracens wurde ein blättriger, vom Naphtalin und Diphenyl verschiedener Kohlenwasserstoff erhalten. Wahrscheinlich identisch damit ist ein Körper, der sich beim Erhitzen von Benzol mit Aethylen bildet (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 708). In kalter alkoholischer Lösung entsteht kein Niederschlag, löst man den Kohlenwasserstoff aber in der heissen Pikrinsäurelösung, so scheiden sich nach dem Erkalten und längeren Stehen schöne orangerothe Nadeln ab, die in Alkohol viel leichter löslich sind, als die Verbindungen des Naphtalins und Anthracens.

Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass die Pikrinsäure-Verbindungen allein nicht genügen, um die Kohlenwasserstoffe zu unterscheiden, dass sie aber in einzelnen Fällen sehr geeignet sind, um einander ähnliche Kohlenwasserstoffe, wie Naphtalin und Diphenyl, Naphtalin und Anthracen neben einander zu erkennen und dass sie, wie Fritzsche schon gezeigt hat, ein vortreffliches Mittel sind, um Kohlenwasserstoffe, welche eine Verbindung mit der Pikrinsäure eingehen, von solchen, welche keine derartige Verbindung liefern, zu trennen. Der Verf. hat auf diese Weise aus den höher siedenden Portionen des Steinkohlentheeröls einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Cymols abgeschieden. Das nach wiederholter fractionirter Destillation zwischen 178 und 185⁰ aufgefangene Destillat, aus welchem das Naphtalin durch Krystallisation möglichst entfernt war, wurde mit einer lauwarmen gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Alkohol vermischt. Es schied sich sofort viel Pikrinsäure-Naphtalin ab und das Filtrat lieferte bei nochmaliger Behandlung mit Pikrinsäure eine zweite Krystallisation derselben Verbindung. Die alkoholischen Mutterlaugen hiervon wurden mit ammoniakhaltigem Wasser versetzt. Es schied sich ein flüssiger Kohlenwasserstoff ab, der nach wiederholter Destillation bei 179—180⁰ siedete. Die Quantität desselben war gering. Er besass die gewöhnlichen Eigenschaften der Benzolkohlenwasserstoffe, roch wie das Cumol und verband sich wie dieses mit Kalium.

Schwieriger ist es zwei Kohlenwasserstoffe von einander zu trennen, welche beide sich mit Pikrinsäure verbinden, aber auch dieses gelingt zuweilen durch successive Fällung oder besser durch successive Krystallisation.

Neue Anwendung der Reductionsmethoden in der organischen Chemie.

Von Berthelot.

(Bull. soc. chim. 7, 53.)

Wird Aethylenbromür mit Wasser und Jodkalium 10 Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, so bildet sich zunächst Aethylenjodür und dieses zersetzt sich weiter nach der Gleichung:

$$7\mathrm{C_2H_4J_2} + 4\mathrm{H_2O} = 6\mathrm{C_2H_6} + 2\mathrm{CO_2} + 7\mathrm{J_2}.$$

Die Zersetzung des Wassers erfolgt durch den gleichzeitigen Einfluss des Jods und des Kohlenwasserstoffs, sie lässt sich nicht anders, als durch die Annahme einer vorübergehenden Bildung von Jodwasserstoffsäure erklären. Dieses veranlasste den Verf. die Einwirkung von sehr concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,9) auf verschiedene Körper bei sehr hoher Temperatur (275⁰) in zugeschmol-

zenen Röhren zu untersuchen. Unter diesen Verhältnissen entstanden aus fast allen vom Verf. untersuchten Verbindungen die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe und selbst bei den sauerstoffhaltigen Körpern war die Reduction eine vollständige. In den meisten Fällen bildete sich nur ein Kohlenwasserstoff, beim Aldehyd und Aceton wurden indessen gleichzeitig die niedrigeren Glieder der Reihe erhalten. Der Verf. vermuthet, dass unter gewissen Umständen die Glieder mit höherem Kohlenstoffgehalt, wie Aethyl- und Propylwasserstoff sich wieder in 2 Mol. Sumpfgas, oder in Sumpfgas und Aethylwasserstoff spalten können.

Sumpfgas wurde auf diese Weise aus Ameisensäure-Methyläther erhalten, neben den Zersetzungsproducten der Ameisensäure: Kohlenoxyd und Wasser.

Aethylwasserstoff entstand bei dieser Behandlung aus: Chlor-, Brom- und Jodäthylen, Zweifach-Jodwasserstoff-Acetylen, Jodäthyl, Anderthalb-Chlorkohlenstoff, Aethylen, Acetylen, Alkohol, Aldehyd, Essigsäure und Tartronsäure. Bei der letzteren Verbindung war gleichzeitig Kohlensäure entstanden; offenbar hat sich die Säure zuerst in Kohlensäure und Essigsäure gespalten und der Aethylwasserstoff ist ein Zersetzungsproduct der Essigsäure.

Propylwasserstoff wurde erhalten aus: Jodallyl, Glycerin und Aceton.

Butylwasserstoff aus Buttersäure und Bernsteinsäure.

Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe enthielten in den meisten Fällen Wasserstoff beigemengt, der offenbar von der Zersetzung der Jodwasserstoffsäure für sich stammte.

Die Oxalsäure lieferte keinen Kohlenwasserstoff, sondern nur Kohlenoxyd und Kohlensäure, die Ameisensäure nur Kohlenoxyd. Auf die Kohlensäure und das Kohlenoxyd wirkt die Jodwasserstoffsäure unter diesen Verhältnissen durchaus nicht ein, der Schwefelkohlenstoff dagegen liefert Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff.

Ueber die Constitution des Mesitylens.

Von Aug. Kekulé.

Fittig's schöne Untersuchungen über das Mesitylen haben auf die Constitution dieses Körpers ein neues Licht geworfen, und es ist jetzt möglich die Bildung und das Verhalten dieser Substanz vom Standpuncte der Theorie aus zu deuten, die ich vor einiger Zeit über die Constitution der aromatischen Verbindungen ausgesprochen habe.

Da Fittig's ausführliche Mittheilung über diesen Gegenstand (Ann. Ch. Pharm. 141, 129) keinerlei Betrachtung der Art, da sie vielmehr einige Sätze enthält, nach welchem es scheinen könnte, als stünden die neu beobachteten Thatsachen mit meinen Theorien im Widerspruch, so halte ich es für geeignet meine Ansichten über die Bildung und Constitution des Mesitylens und verwandter Körper kurz mitzutheilen. Diese Ansichten fallen zwar vollständig mit denjenigen zusammen, welche Baeyer (Ann. Ch. Pharm. 140, 306) bereits angewendet hat; aber die Form, in welcher ich sie mit-

theilen will, wird dieser Auffassungsweise vielleicht mehr Eingang verschaffen, als sie seither gefunden hat.

Zunächst muss ich bemerken, dass Fittig meine Theorie über Constitution der aromatischen Verbindungen in mehrfacher Hinsicht falsch ververstanden zu haben scheint.

Er sagt (S. 156): „einstweilen will ich nur daran erinnern, dass Erlenmeyer bereits darauf aufmerksam gemacht hat, dass die Deffinition der aromatischen Verbindungen, wie sie Kekulé ausgesprochen hat, wahrscheinlich zu eng gefasst sei." Man wird sich nun wohl darüber nicht täuschen können, dass es mir nie eingefallen ist, eine *Definition* der aromatischen Verbindungen zu geben; ich würde dies, jetzt wie früher, für eine leidlich müssige Beschäftigung halten. Meine Absicht war, die Constitution der Verbindungen aufzuklären, die man schon seit länger als aromatisch bezeichnet. Und wenn man jetzt nachträglich den Namen aromatisch auch für andere Substanzen gebrauchen will, weil in ihnen dieselbe Bindungsweise der Kohlenstoffatome angenommen werden kann, so thut dies den von mir mitgetheilten Ansichten gewiss keinen Eintrag.

Fittig bespricht dann die Verschiedenheit der Mesitylensäure von der Xylylsäure und der Homotoluylsäure. Er sagt (S. 157): „es braucht ferner wohl kaum erwähnt zu werden, dass die Mesitylensäure, wenn man die Xylylsäure mit Kekulé für Dimethylphenylameisensäure hält, überhaupt keine von den vier nach Kekulé und Erlenmeyer *theoretisch* möglichen Säuren $\mathrm{C_9H_{10}O_2}$ ist. Trotzdem aber glaube ich, dass man nicht berechtigt ist, einer wie mir scheint auf sehr künstlicher Basis ruhenden Theorie und Definition zu lieb, einer Säure, welche von der Benzoësäure im Aeusseren nicht zu unterscheiden ist und welche vollständig das Verhalten der Homologen der Benzoësäure zeigt, ihren Platz unter den aromatischen Verbindungen streitig zu machen." Fittig übersieht dabei, dass ich in derselben Abhandlung, auf die er sich bezieht, ausführlich erörtert habe, dass für alle Benzolderivate, bei deren Erzeugung mehr als 1 At. Wasserstoff vertreten wurde, verschiedene Modificationen möglich sind, deren Isomerie durch die relativ verschiedene Stellung der den Wasserstoff ersetzenden Elemente oder Gruppen veranlasst ist. Für die Dimethylphenylameisensäure sind, wie ich dort an der allgemeinen Form: $\mathrm{C_6H_3AAB}$ und für das ganz analoge Beispiel des Nitrobibrombenzols erörtert habe, sechs derartige Modificationen möglich (Ann. Ch. Parm. 137, 159). Wenn also die Xylylsäure, die eine Modification der Dimethylphenylameisensäure ist, so kann die Mesitylensäure sehr gut eine der fünf anderen *theoretisch* möglichen Modificationen sein.

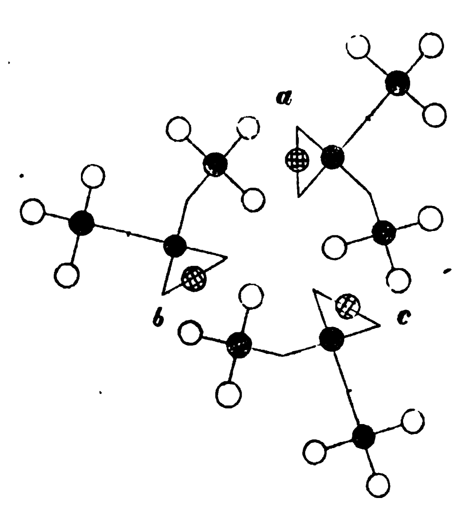
Ich will jetzt versuchen die Bildung des Mesitylens aus Aceton, und überhaupt die Bildung der verschiedenen Substanzen, welche Baeyer als Condensationsproducte des Acetons bezeichnet hat, zu deuten. Ich bediene mich dazu graphischer Formeln, die wohl ohne besondere Erklärung verständlich sind.

Wenn drei Molecüle Aceton (Fig. 1) sich unter Verlust von drei Molecülen Wasser (die bei *a*, *b* und *c* austreten) vereinigen, so entsteht Mesitylen (Fig. 2). Das Mesitylen ist also diejenige Modification des Trimethylbenzols, bei welcher die drei Methylseitenketten durch je ein Atom Wasserstoff getrennt sind; es ist, wie Baeyer sich ausdrückt, symmetrisches Trimethylbenzol. Man könnte es durch die folgende Formel darstellen:

$$\mathrm{C_6H(CH_3)H(CH_3)H(CH_3)}.$$

Die Mesitylensäure ist dann natürlich als die einzige diesem Trimethylbenzol entsprechende Dimethylcarbonsäure (Dimethylphenylameisensäure) aufzufassen. Sie ist isomer mit der Xylylsäure, in welcher, wie in dem ihr entsprechenden Trimethylbenzol (Pseudocumol) zwei Methylseitenketten entweder benachbart oder gegenüberstehend angenommen werden müssten.

Fig. 1.



In ähnlicher Weise erklären sich alle Condensationsproducte des Acetons.

Wenn 1 Mol. Aceton 1 Mol. $H_2\Theta$ verliert, so tritt der Sauerstoff (bei *a*) mit zwei Atomen Wasserstoff einer Methylgruppe (etwa bei *b*) aus; es entsteht ein Kohlenwasserstoff von der Formel: Θ_3H_4.

$$\Theta_3H_6\Theta - H_2\Theta = \Theta_3H_4 \,..$$
Allylen.

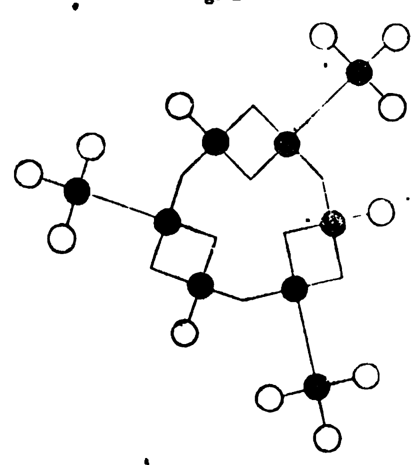
Treten 2 Mol. Aceton, unter Verlust von 2 Mol. $H_2\Theta$, zu einer geschlossenen Kette zusammen (indem 1 Mol. $H_2\Theta$ bei *a* austritt, während der Sauerstoff des zweiten bei *c*, der Wasserstoff bei *b* entnommen wird), so entsteht ein Kohlenwasserstoff: Θ_6H_8.

$$2\Theta_3H_6\Theta - 2H_2\Theta = \Theta_6H_8.$$

3 Mol. Aceton, die sich unter Verlust von 3 Mol. Wasser zu einer geschlossenen Kette vereinigen, erzeugen, wie schon erwähnt, Mesitylen:

$$3\Theta_3H_6\Theta - 3H_2\Theta = \Theta_9H_{12} \,..$$
Mesitylen.

Fig. 2.



Ich glaube indessen nicht, wie dies Fittig anzunehmen scheint, dass das Mesitylen durch Vereinigung dreier Allylenmolecüle entsteht, ich halte es vielmehr für wahrscheinlicher, dass es direct aus Aceton gebildet wird.

Wenn ferner zwei Acetonmolecüle sich so vereinigen, dass nur Ein Molecül Wasser austritt (bei *a*), und dass folglich eine offene Kette bleibt, so hat man das Mesityloxyd (Mesitäther):

$$2\Theta_3H_6\Theta - H_2\Theta = \Theta_6H_{10}\Theta \,..$$
Mesityloxyd.

Treten 3 Mol. Aceton in derselben Weise zusammen, so also, dass (bei *a* und *c*) 2 Mol. Wasser austreten, so bleibt ebenfalls eine offene Kette, das Phoron:

$$3\Theta_3H_6\Theta - 2H_2\Theta = \Theta_9H_{14}\Theta \,.. \text{ Phoron.}$$

4 Acetonmolecüle endlich, die sich in derselben Weise, durch Austritt von nur 3 Mol. Wasser zu einer offenen Kette vereinigen, würden die Verbindung $\Theta_{12}H_{18}\Theta$ erzeugen; dies ist die Formel des Xylitöls:

$$4\Theta_3H_6\Theta - 3H_2\Theta = \Theta_{12}H_{18}\Theta \,.. \text{ Xylitöl.}$$

Was nun den aus Phoron entstehenden, mit dem Cumol, Pseudocumol

und Mesitylen isomeren Kohlenwasserstoff angeht, so erklärt sich seine Bildung wohl so, dass der am Einen Ende der Kette befindliche Sauerstoff sich nicht mit dem Wasserstoff des am andern Ende stehenden Methyls vereinigt, wodurch Mesitylen entstehen würde; er nimmt vielmehr, ähnlich wie dies bei Bildung von Allylen aus Aceton der Fall ist, zwei Wasserstoffatome eines benachbarten und von demselben Aceton herrührenden Methyls. Die weitere Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs wird lehren, ob diese Ansicht begründet ist.

Die Constitution des Phorons führt direct zu einer Ansicht über die etwaige Constitution der Camphersäure und des Camphers und folglich auch des Borneens und der isomeren Kohlenwasserstoffe (Terpentinöl). Ich will indess späteren Versuchen nicht allzusehr vorgreifen, umsomehr, da nur neue Thatsachen zu Gunsten der einen oder der anderen der jetzt möglichen Hypothesen entscheiden können.

Ich darf wohl bei der Gelegenheit ein paar Worte über graphische Formeln und atomistische Modelle beifügen, zumal da derartige Hilfsmittel der Darstellung schon jetzt sehr allgemein angewandt werden.

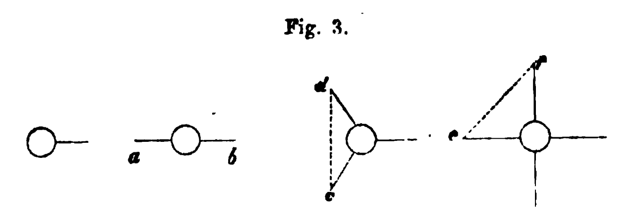
Die oben gebrauchten Formeln enthalten ein Princip, dessen man sich, wie ich glaube, seither nicht bedient hat; und sie bieten, wie mir scheint, vor ähnlichen bisher benutzten graphischen Formeln einige Vorzüge. Sie sind auch als Modell ausführbar, und sie sind sogar nach einem Modell gezeichnet.

Als ich vor einigen Jahren meine Ansichten über die atomistische Constitution der chemischen Verbindungen durch graphische Formeln zu erläutern mich bemühte, bediente ich mich einer Methode, nach welcher die Atome von verschiedener Valenz verschieden gross dargestellt waren. Die verschiedene Grösse sollte die Idee ausdrücken, dass mehrwerthige Atome, in Bezug auf chemischen Werth, gewissermassen als Vereinigung mehrerer einwerthiger Atome angesehen werden können. Nach mehrfachen Versuchen hatte ich dieser Form den Vorzug gegeben, weil sie nahezu alle nur denkbaren Verbindungsverhältnisse auszudrücken gestattet; einige Mängel waren mir gleich von Anfang nicht entgangen. Diese Art der Darstellung ist seitdem von Würtz, von Naquet u. A., mit unwesentlichen Modificationen der Form, angenommen worden; und ich habe in Händen vieler Fachgenossen nach diesem Principe angefertigte Modelle gefunden.

Seitdem haben sich Crum-Brown, Frankland, Hofmann u. A. in Zeichnung und in Modell, einer andern Art der Darstellung bedient. Die Atome werden als Kreise oder als Kugeln, die Affinitäten als von ihnen auslaufende Linien oder Stäbe dargestellt. Man wird sich leicht überzeugen, dass diese Methode schon als Zeichnung weniger vollkommen ist als die von mir benutzte. Zahlreiche Verbindungsverhältnisse können nicht wiedergegeben werden; es sei denn, dass man die Linien, welche die Verwandtschaftseinheiten ausdrücken, je nach Bedürfniss willkürlich stellt oder umbiegt. Als Modell hat die Methode noch einen andern Nachtheil. Sie bewegt sich nur scheinbar im Raume, während in der That Alles in Einer Ebene vorgeht. Das Modell leistet also nichts mehr wie die Zeichnung.

Diese Unvollkommenheiten können, in Zeichnung und in Modell, bis zu einem gewissen Grade vermieden werden, und man kann eine grössere Anzahl von Verbindungsverhältnissen ausdrücken, wenn man sich des Princips bedient, welches in den oben gezeichneten Formeln in Anwendung gekommen ist. Man wählt die Längen der die Verwandtschaften ausdrückenden Linien so, dass die Endpuncte dieser Linien stets gleich weit von einander entfernt sind. So dass also: $ab = cd = ef$.

Fig. 3.



Man kann dann alle Atome nicht nur durch eine, sondern auch durch je zwei Verwandtschaftseinheiten mit einander binden (Fig. 4). Die Darstellungsweise ist demnach für die am häufigsten vorkommenden Fälle genügend; sie ist aber immer noch sehr unvollständig. Sie gestattet nicht, drei Kohlenstoffaffinitäten gegen drei Verwandtschaftseinheiten zu binden, die einem andern Kohlenstoffatome oder einem Atome Stickstoff zugehören.

Fig. 4.

Auch diese Unvollkommenheit lässt sich, im Modell wenigstens, vermeiden, wenn man die vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs, statt sie in eine Ebene zu legen, in der Richtung hexaedrischer Axen so von der Atomkugel auslaufen lässt, dass sie in Tetraederebnen endigen. Dabei werden die Längen der Drähte, welche die Verwandtschaftseinheiten ausdrücken, ebenfalls so gewählt, dass die Abstände der Enden stets gleich gross sind. Eine einfache Vorrichtung, deren Besprechung hier zu weit führen würde, macht es möglich die Drähte je nach Bedürfniss gradlinig oder in jedem beliebigen Winkel zu verbinden.

Ein derartiges Modell gestattet das Binden von 1, 2 und von 3 Verwandtschaftseinheiten; und es leistet, wie mir scheint, Alles, was ein Modell überhaupt zu leisten im Stande ist.

Gent, März 1867.

Etudes et considérations sur la nature des élémens (corps non-décomposés) de la chimie, par J. A. Groshans à Rotterdam. 3 Hefte. 8. 101 S. Rotterdam 1866/67 in Commiss. bei H. A. Kramers. Preis 5 frs.

Der Verf. sucht die Frage, ob unsere jetzt angenommenen Elemente einfache Körper seien, nicht direct durch Zerlegung derselben zu lösen, sondern er will aus den Eigenschaften und dem Verhalten ihrer Atome nur theoretisch die grössere oder geringere Wahrscheinlichkeit ihrer Einfachheit oder Zusammensetzung erschliessen. Gelöst hat er auch diese Aufgabe nicht, aber seine Arbeit enthält einige nicht uninteressante Bemerkungen, die vielleicht die Grundlage weiterer Schlüsse werden können, wenn auch eine eigentliche Theorie des Gegenstandes sich aus denselben noch nicht zu entwickeln vermag.

Bei der gegenwärtig noch sehr grossen Dürftigkeit unserer chemischen Theorien ist es ein nicht zu umgehender Uebelstand, dass wir oft genöthigt sind, rein empirisch nach gesetzmässigen Beziehungen zwischen den durch die Beobachtungen gelieferten Zahlenwerthen zu suchen, ohne uns dabei von einer bestimmten Hypothese leiten zu lassen. Auf diesem Wege sind die wichtigsten Anfänge unserer gegenwärtigen Theorien gefunden worden. Bei diesen der leitenden Idee zunächst entbehrenden Bestrebungen ist es aber unerlässlich, dass wir uns von den unmittelbar beobachteten Zahlenwerthen, zwischen denen wir gesetzmässige Beziehungen suchen, nicht ent-

fernen und stets im Auge behalten, wie gut oder schlecht die versuchten Interpolationen und verallgemeinerten Ausdrücke die Beobachtungen darstellen.

Diese Regel hat der Verf. vorliegender Schrift etwas zu sehr aus den Augen gelassen. Er führt eine mathematische Hülfsgrösse nach der andern ein und sucht nach einfachen Relationen zwischen diesen statt zwischen den ursprünglichen Beobachtungszahlen.

Er betrachtet zunächst die Siedetemperaturen von solchen Körpern, welche nur C, H und O enthalten. Seine zum Theil etwas weitläufigen Rechnungen kommen im Wesentlichen darauf hinaus, dass er für 28 Stoffe (darunter Wasser, Kohlenwasserstoffe, Aether, Alkohole, Aldehyde, Säuren und Anhydride) annimmt, der in absoluter Temperatur (von — 273° C. an gerechnet) ausgedrückte Siedepunct derselben sei proportional dem nach der Avogadro'schen Regel bestimmten Moleculargewichte (a) und umgekehrt proportional der Anzahl (n) der in einem Molecüle enthaltenen Atome, so dass, wenn s den Siedepunct in Centesimalgraden bezeichnet und C eine für alle diese 28 Stoffe gleiche Constante, die Relation gilt

$$1.\quad (273^\circ + s) = \frac{a}{n} \cdot C$$

Die Constante C lässt sich durch Einsetzten der für eine der Substanzen geltenden Werthe bestimmen. So ist z. B. für das Wasser $s = 100^\circ$; $a = 18$; $n = 3$; folglich

$$C = \frac{3 \cdot 373}{18} = 62{,}167;$$

für Holzgeist	CH_4O [1]	ist $s =$ 64° [2],	$a = 32$,	$n = 6$,	$C = 63{,}19$
„ Aether	$C_4H_{10}O$	„ $s =$ 35,2°,	$a = 74$,	$n = 15$,	$C = 62{,}48$
„ Toluol	C_7H_8	„ $s =$ 109,2°,	$a = 92$,	$n = 15$,	$C = 62{,}32$
„ Aethyl	C_4H_{10}	„ $s =$ —14°,	$a = 58$,	$n = 14$,	$C = 62{,}52$

u. s. w.

Verf. nimmt den für Wasser geltenden Werth an und berechnet zur Controle nach der Relation

$$n = \frac{a \cdot 62{,}167}{273 + s}$$

Die Zahl der Atome n, deren Werthe sich aus derselben meist recht genau (bis auf 1—3 Proc.) ergeben, z. B.

für Aethyl	C_4H_{10},	$n = 13{,}92$	statt 14
„ Aether	$C_4H_{10}O$,	$n = 14{,}92$	„ 15
„ Holzgeist	CH_4O,	$n = 5{,}93$	„ 6
„ Toluol	C_7H_8,	$n = 14{,}96$	„ 15
„ Aethylpropionat	$C_5H_{10}O_2$,	$n = 17{,}14$	„ 17
„ Benzoësäure	$C_7H_6O_2$,	$n = 14{,}50$	„ 15
„ Propionsäure	$C_3H_6O_2$,	$n = 11{,}10$	„ 11

u. s. w.

Berechnet man aber mittelst dieser Gleichungen die Siedepuncte aus a, n und C, so erhält man erheblich grössere Abweichungen von den beobachteten Werthen, z. B. für Holzgeist 57,5°, für Aether 33,6°, für Toluol 108,5° u. s. w.

Für andere Gruppen von C-, H- und O-Verbindungen gelten nun statt der obigen Gleichung 1. andere von der Form

$$2.\quad (273^\circ + s) = \frac{a}{n} \cdot \delta \cdot C$$

wo C dieselbe Constante, δ aber einen Coefficienten bedeutet, den Verf. als

1) C = 12; O = 16.

2) Vom Verf. angenommene Siedepuncte.

Deviation bezeichnet. Dieser Coefficient soll in den Reihen von homologen Verbindungen von Glied zu Glied nach einer bestimmten Regel wechseln, so dass sich die Coefficienten auf einander folgender Glieder verhalten wie die Quadratwurzeln aus den auf einander folgenden ganzen Zahlen. Verf. leitet auf eine etwas willkührliche Art für diese Coefficienten die Werthe her

$$\sqrt{\tfrac{1}{5}} = 0{,}447;\quad \sqrt{\tfrac{2}{5}} = 0{,}632;\quad \sqrt{\tfrac{3}{5}} = 0{,}774;\quad \sqrt{\tfrac{4}{5}} = 0{,}894;\quad \sqrt{\tfrac{5}{5}} = 1$$

$$\sqrt{\tfrac{6}{5}} = 1{,}095;\quad \sqrt{\tfrac{7}{5}} = 1{,}183;\quad \sqrt{\tfrac{8}{5}} = 1{,}264;\quad \sqrt{\tfrac{9}{5}} = 1{,}341;\quad \sqrt{\tfrac{10}{5}} = 1{,}414$$

u. s. w.

Es soll aber nicht etwa jedem ersten Gliede einer Reihe von Homolgen der erste Coefficient zukommen, vielmehr sollen die meisten Reihen erst mit dem 3., 4. oder gar 5. Coefficienten beginnen. Die Rechnung mit diesen Coefficienten ist aber mit den Beobachtungen keineswegs in Uebereinstimmung. Sie giebt z. B. für die isomeren Aether der Ameisensäuregruppe, $C_nH_{2n}O_2$, deren erstes Glied, das Methylformiat, den 2. Coefficienten erhalten soll:

		a	n	δ	ς ber.	ς beob.
$C_2H_4O_2$	=	60	8	0,632	21,7°	34,0°
$C_3H_6O_2$	=	74	11	0,774	50,7	55,3
$C_4H_8O_2$	=	88	14	0,894	76,3	74,2
$C_5H_{10}O_2$	=	102	17	1	100,1	96,8

u. s. w.

Erwägt man, dass die Grösse $\frac{a}{n}$ mit wachsendem a und n rasch einem constanten Grenzwerthe sich nähert, so sieht man, dass die Werthe des Moleculargewichtes und der Atomzahl in der obigen Formel (2.) für die höheren Glieder der Reihe kaum einen Einfluss auf den Werth von ς ausüben, derselbe also fast einzig von dem willkührlich eingeführten Coefficienten abhängt. Dadurch aber wird die Anwendung dieser und ähnlicher Formeln zu einer willkührlichen Disposition über die Werthe beliebiger Constanten, die immerhin zulässig ist, vor deren Ueberschätzung aber schon oft, besonders von H. Kopp in seinen zahlreichen Abhandlungen über die physikalischen Constanten chemischer Verbindungen gewarnt worden ist. Aehnlich verhält es sich mit anderen Reihen von Homologen.

Die „Deviationscoefficienten" δ haben aber nach dem Verf. noch eine andere Bedeutung. Er findet, dass die specifischen Volume vieler Stoffe, denen nach der angegebenen Regel derselbe Deviationscoefficient zukommt, sich zu einander umgekehrt verhalten wie ihre in absoluter Temperatur ausgedrückten Siedepuncte, so dass für diese Stoffe, wenn $V\varsigma$ das beim Siedepuncte ς gemessene spec. Vol. bezeichnet,

$$\frac{V\varsigma}{273^\circ + \varsigma} = \text{const.} = Vr$$

ist. In Tabelle 15 des 2. Heftes wird eine Anzahl von Stoffen aufgeführt, für welche dieses in der That zutrifft. Es erscheint aber nicht zweckmässig darum diesen Quotienten $Vr = \frac{V\varsigma}{273^\circ + \varsigma}$ als „reducirtes Volumen", wie der Verf. thut, statt des von Kopp definirten specifischen oder Molecularvolumens in die Betrachtung einzuführen. Diese „reducirten Volume" sollen sich nach des Verf. Ansicht bei isomeren Stoffen umgekehrt verhalten, wie die Deviationscoefficienten, die den einzelnen Stoffen zukommen. Verf. betrachtet dies als einen Beweis dafür, dass jenen Coefficienten wirklich eine reale Bedeutung beizulegen sei. Es ist dies aber nicht, wie er meint, eine neue Herleitung dieser Coefficienten, sondern nur eine Consequenz aus ihrer Definition; denn nach Gl. (2.) ist der Werth $(273^\circ + \varsigma)$ nahezu proportional δ, da, wie erwähnt, der Werth von $\frac{a}{n}$ für die betrachteten Verbindungen, ausser für die ersten Glieder jeder Reiche, nicht erheblich variirt.

Aehnlich verhält es sich mit einigen anderen Beziehungen, die Verf. zwischen den Constanten der Kohlenstoffverbindungen annimmt. Es erscheint darnach etwas gewagt, wenn er im dritten Theile seiner Arbeit aus den Constanten der nur C, H und O enthaltenden Verbindungen auch auf die Eigenschaften anderer Elemente zu schliessen sucht. Es scheint nicht, dass seine Betrachtungen die unmittelbar an die Beobachtungen sich anlehnenden Darstellungen zu ersetzen vermögen, durch welche H. Kopp die Beziehungen der Siedetemperaturen und der diesen entsprechenden spec. Volume ausgedrückt hat.

Es wird noch mancher Anstrengung bedürfen, bis wir eine nähere Einsicht in den Grund der bis jetzt rein empirisch gefundenen Gesetzmässigkeiten gewinnen. Aber die Schwierigkeit der Aufgabe darf uns von neuen Versuchen zur Lösung derselben nicht abschrecken.

Neustadt-Eberswalde, 26. März 1867. Lothar Meyer.

Ueber die Chlorsubstitutionsproducte fetter Säuren. Von Dr. W. Schlebusch. — Verf. hat gefunden, dass bei Einwirkung von unterchloriger Säure auf Valeriansäure Monochlorvaleriansäure gebildet wird nach der Gleichung:

$$\Theta_5H_{10}\Theta_2 + Cl\Theta H = \Theta_5H_9Cl\Theta_2 + H_2\Theta.$$

Die Monochlorvaleriansäure hat Verf. nicht frei von Valeriansäure erhalten; durch Destillation lässt das Gemisch beider Säuren sich nicht trennen, da die gechlorte Säure zersetzt wird. Durch Kochen mit Barytumhydrat geht die Monochlorvaleriansäure in die, bereits von Clark und Fittig (diese Zeitschr. N. F. 2, 130) beschriebene Valerolactinsäure über, welche in grossen farblosen Tafeln krystallisirt, vom Verf. aber nur als ein bräunlich gefärbter Syrup erhalten werden konnte. Ihr Barytumsalz hat Verf. als amorphe, hellgelbe, in Wasser leicht lösliche Masse erhalten. Die Mittheilungen über einige andere Salze der Valerolactinsäure und über das durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochlorvaleriansäure entstehende Butalanin enthalten nichts, was nicht bereits durch die Untersuchungen von Clark und Fittig (a. a. O. u. diese Zeitschr. N. F. 1, 503) bekannt wäre.

Auch bei mehrwöchentlicher Einwirkung von unterchlorigsaurem Natrium auf valeriansaures Natrium soll Monochlorvaleriansäure entstehen.

Bei Einwirkung von unterchloriger Säure auf Palmitinsäure erhielt Verf. ein Product, dessen Analyse annähernd mit der Formel der Bichlorpalmitinsäure übereinstimmt, und das durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge ein aus Alkohol in platten Warzen krystallisirendes Zersetzungsproduct mit 74 Proc. Kohlenstoff und 12,4 Proc. Wasserstoff liefert.

(Ann. Ch. Pharm. 141, 322.)

Ueber das Chrysen und Anthracen. Von Berthelot. — Da man mit dem Namen *Pyren* und *Chrysen* verschiedene Kohlenwasserstoffe bezeichnet, welche bei der trocknen Destillation mehrerer Substanzen gegen Ende der Operation übergehen, so schlägt der Verf. vor, diesen Namen nur dem Kohlenwasserstoffe zu reserviren, welchen er (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 707) aus dem Benzol durch Einwirkung der Glühhitze erhielt. Derselbe Kohlenwasserstoff ist übrigens in dem rohen Anthracen aus Steinkohlentheer enthalten. Das reine Anthracen lässt sich aus dem rohen leicht durch Destillation darstellen, wenn man die zuerst und zuletzt übergehenden Producte besonders auffängt und die mittleren aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt. Es siedet bei 320—330° und schmilzt gegen 213°. Die höher siedenden Producte des rohen Anthracens gleichen dem Anthracen sehr, besitzen aber einen niedrigeren Schmelzpunct und sind leichter löslich in

Alkohol. Der Verf. vermuthet, dass darin Homologe des Anthracens enthalten seien, wiewohl es ihm nicht gelang ein bestimmt characterisirtes Product daraus darzustellen. Auch das von Dumas als Paranaphtalin beschriebene Product, welches bei 180° schmolz und dem Dumas die Formel $C_{30}H_{12}$ gab, scheint Methyl-Anthracen zu sein. — In den bei niedrigerer Temperatur übergehenden Theilen des rohen Anthracens und auch im rohen Naphtalin ist ein gegen 260° siedender Kohlenwasserstoff enthalten, der viel leichter löslich und leichter krystallisirbar als das Anthracen ist. Aus Alkohol krystallisirt er in grossen Blättern und geht mit Pikrinsäure eine Verbindung ein (s. diese Zeitschr. N. F. 3, 211). Er ist verschieden vom Diphenyl, aber wahrscheinlich isomerisch damit und sehr wahrscheinlich identisch mit einem Kohlenwasserstoffe, den der Verf. früher aus Benzol und Aethylen (diese Zeitschr. N. F. 2, 708) erhielt. (Bull. soc. chim. 7, 43.)

Ueber die einatomigen Nitrile. Von Louis Henry. — Das Acetonitril ($C_2'''H_3)N$ verbindet sich leicht mit trockner gasförmiger Brom- oder Jodwasserstoffsäure unter starker Wärmeentwicklung. Die entstehenden Verbindungen sind feste, krystallinische, weisse, in Alkohol lösliche, aber in Aether unlösliche, Substanzen. Sie sind zerfliesslich und zersetzen sich an feuchter Luft oder in Berührung mit Wasser rasch unter Bildung von Essigsäure und Brom- oder Jodammonium. Kaustische Alkalien bewirken eine analoge Zersetzung. Mit Salzsäuregas entsteht eine ähnliche Verbindung, die indess schwieriger zu erhalten ist; mit Blausäure konnte keine Verbindung erhalten werden. — Ebenso wie mit andern Chloriden verbindet sich das Acetonitril auch mit Chlorsilicium. — Das Benzonitril liefert mit Brom- und Jodwasserstoffsäure ähnliche Verbindungen, wie das Acetonitril.

Der Sulfocyansäure-Aether verbindet sich ebenso, wie der Cyansäureäther, direct mit gasförmiger trockner Brom- und Jodwasserstoffsäure, aber wie es scheint nicht mit Salzsäure. Das Senföl verhält sich gegen Bromwasserstoffsäure ebenso. Die entstehenden Verbindungen sind fest und krystallinisch, weiss, unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und werden von Wasser unter Rückbildung des Aethers zersetzt. Die Jodwasserstoffsäure verbindet sich mit dem Senföl ebenfalls, führt man die Reaction aber bei gewöhnlicher Temperatur aus, so bildet sich, in Folge zu starker Erhitzung, eine pechartige Masse. — Das Acetonitril sowohl, wie das Senföl vereinigen sich auch direct mit Bromacetyl zu krystallinischen Producten. Der Verf. will diese Versuche später ausführlicher beschreiben.

(Bull. soc. chim. 7, 85.)

Ueber die Oxydation von Benzoesäure-Aethyl- und Methyläther. Von R. H. Smith. — Der Verf. hat die Versuche von Chapman und Thorp (diese Zeitschr. N. F. 3, 113) fortgesetzt und gefunden, dass der Benzoësäure-Aethyläther bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure: Benzoësäure und Essigsäure; der Benzoësäure-Methyläther: Benzoësäure, Kohlensäure und mehr oder weniger Ameisensäure liefert.

(Chem. Soc. J. 5, 131.)

Ueber ein Bromderivat der phosphorigen Säure. Von O. Ordinaire. — 1 Mol. phosphorige Säure wurde mit 2 Mol. Brom in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzt. Als die Röhren nach 10 Minuten geöffnet wurden, zeigte sich darin ein beträchtlicher Druck und es entwich viel Bromwasserstoff. Sie wurden darauf von Neuem zugeschmolzen und unter zeitweiligem Oeffnen so lange erhitzt, bis kein Druck mehr stattfand. Es hatte sich ein in Nadeln krystallisirender, sehr zerfliesslicher, in Aether unlöslicher Körper gebildet, von dem der Verf. vermuthet, dass er einfach gebromte phosphorige Säure sei. — Eine ähnliche Reaction tritt ein, wenn man einen Strom von trocknem Chlorgas in phosphorige Säure leitet, wäh-

rend diese auf dem Wasserbade erwärmt wird. Es entwickelt sich Salzsäure. Man könnte annehmen, dass die Reaction nach der Gleichung

$$4(H_3P\Theta_3) + 6Cl = 3H_3P\Theta_4 + PCl_3 + 3HCl$$ [1]

verlaufe, aber die entweichende Salzsäure hielt kein Phosphorchlorür beigemengt. — Das mit Brom erhaltene Product wurde analysirt. Der Verf. theilt indess die erhaltenen Zahlen nicht mit, sondern giebt nur an, dass er nicht bestimmt behaupten könne, dass es einfach gebromte phosphorige Säure sei. Mit siedendem Wasser zersetzt sich diese Verbindung und liefert eine neue gallertartige Säure, welche weder die Eigenschaften der Phosphorsäure, noch die der phosphorigen Säure besitzt. — Der Verf. will die Salze dieser Verbindung darstellen und die Einwirkung von Cl und Br auf andere Säuren des Phosphors, namentlich auf die unterphosphorige Säure untersuchen. (Compt. rend. 64, 363.)

Ueber einige basische Sulfate der Thonerde. Von H. Debray. — Eine Lösung von Kalialaun greift Zink unter Wasserstoffentwicklung an, aber die Einwirkung ist selbst in der Wärme nur sehr langsam. Bringt man das Zink aber in Berührung mit Blei oder Platin, um einen galvanischen Strom zu erzeugen, indem man die Alaunlösung mit dem Zink in einer Platinschale auf 100° erhitzt, so wird die Reaction lebhafter und es scheidet sich ein krystallinischer, leicht auszuwaschender Niederschlag aus, welcher die Zusammensetzung des Löwigits $KOSO_3 + 3(Al_2O_3,SO_3) + 9HO$ hat. Dieses basische Salz ist fast unlöslich in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure, wird aber von Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, angegriffen. Bei einer der dunklen Rothglühhitze nahen Temperatur verliert es nahezu das ganze Wasser und der Rückstand zersetzt sich bei starker Rothgluht in Thonerde und schwefelsaures Kali.

Es ist bekannt, dass, wenn man Alaun in Wasser löst, welches kohlensauren Kalk enthält, sich ein unlösliches basisches Salz bildet. Dieselbe Reaction findet statt, wenn man fein gepulverten kohlensauren Kalk mit einer Lösung von überschüssigem Alaun mehrere Tage in der Kälte digerirt. Das so gebildete und an der Luft getrocknete Salz ist deutlich krystallinisch, leicht löslich in verdünnten Säuren und selbst in heisser Essigsäure. Die Zusammensetzung desselben ist $4\ Al_2O_3,3SO_3 + 36HO$.

Erhitzt man eine Lösung von überschüssiger schwefelsaurer Thonerde mit Zink in einer Platinschale zum gelinden Sieden, so bildet sich ein körniger, leicht zu waschender, in verdünnten Säuren löslicher Niederschlag, der, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $5Al_2O_3,3SO_3 + 20HO$ hat. — In der Kälte wirkt das Zink nur sehr langsam ein Nach acht Tagen ist die Masse in eine durchsichtige Gallerte verwandelt, welche nach dem Auswaschen und Trocknen neben Schwefelsäure aus durchsichtigen Stücken mit glasartigem Bruch besteht, die leicht löslich in verdünnten Säuren und in heisser Essigsäure sind. Die Analyse zeigte, dass dieses Salz trotz seines ganz anderen Aussehens identisch mit demjenigen ist, welches bei der Einwirkung von kohlensaurem Kalk auf eine Alaunlösung entsteht.

(Bull. soc. chim. 7, 9.)

Ueber die Absorption von Dämpfen durch Kohle. Von John Hunter. — Der Verf. hat gefunden, dass ein Volumen Cocosnusskohle bei 195—200° absorbirt: 110,7 Vol. Anilindampf, 102 Vol. Phenol, 101,1 Vol. Bittermandelöl, 84,3 Vol. Buttersäure, 74,9 Vol. Buttersäure-Aether, 48 Vol.

---

1) Viel wahrscheinlicher ist es, dass die Reaction nach der Gleichung

$$H_3P\Theta_3 + H_2\Theta + 2Cl = H_3P\Theta_4 + 2ClH$$

verlaufen ist. Der Verf. giebt nicht an, ob und wie er die phosphorige Säure vollständig wasserfrei dargestellt und vor Wasserzutritt geschützt habe. F.

Terpentinöl, 41,2 Vol. Valeriansäure, — bei 154—158°: 66,6 Vol. Aldehyd, 71,5 Vol. Essigäther, 68 Vol. Aceton, 30,7 Vol. Ameisensäure, 18,4 Vol. Amylen, 3,7 Vol. Anderthalb-Chlorkohlenstoff, — bei 100°: 138,7 Vol. Aldehyd, 116 Vol. Essigäther, 104,5 Vol. Aceton, 63,5 Vol. Salpetrigsäure-Aether, 60,4 Vol. Chloräthyl, 7,9 Vol. Anderthalb-Chlorkohlenstoff.
(Chem. Soc. J. 5, 160.)

Ueber einige Reactionen der Jodwasserstoffsäure. Von E. Th. Chapman. — Der. Verf. hat früher (diese Zeitschr. N. F. 2, 570) angegeben, dass das salpetrigsaure Amyl durch Jodwasserstoffsäure in Jodamyl und Stickoxyd zersetzt werde. Seitdem hat der Verf. die Menge des gebildeten Stickoxyds durch Auffangen desselben in Eisenchlorürlösung genau quantitativ bestimmt und gefunden, dass sich anstatt der berechneten Menge von 25,64 Proc. nur 18 Proc. Stickoxyd bilden und der übrige Stickstoff in Form von Ammoniak bei der Jodwasserstoffsäure bleibt. Bei der Zersetzung desselben Aethers mit concentrirter Schwefelsäure entwickelte sich indess der ganze Stickstoff als Stickoxyd, entsprechend der früher aufgestellten Gleichung:

$$2C_5H_{11}NO_2 + H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2 + 2NO + C_5H_9(C_5H_{11})O_2.$$

Hierauf wurde das Verhalten von Stickoxyd zu Jodwasserstoffsäure untersucht. Das Gas wurde von der siedenden concentrirten Säurelösung nur langsam absorbirt und freies Jod schied sich ab. Um dieses zu verhindern wurde etwas Phosphor zugesetzt. Die nachher vom Phosphor abgegossene Flüssigkeit enthielt viel Ammoniak.

Auf die Salpetersäure-Aether wirkt die Jodwasserstoffsäure viel schwächer ein, als auf die Salpetrigsäure-Aether. Eine Säurelösung, die stark genug ist, um die letzteren Aether sofort zu zersetzen, wirkt in der Kälte auf die Salpetersäure-Aether noch nicht ein. Bei Siedhitze werden aber auch diese ziemlich leicht und der Methyläther, leichter als der Aethyläther zersetzt. In beiden Fällen bilden sich Ammoniak, Stickoxyd und die Jodüre der Alkoholradicale. (Chem. Soc. J. 5, 166.)

Ueber die Einwirkung von Oxyden auf das Naphtalin (Decilen)[1]. Von E. J. Maumené. — Beim Erhitzen von Naphtalin mit einem Ueberschuss von Silberoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd u. s. w. wird dasselbe ruhig und regelmässig zerzsetzt unter Bildung mehrerer prachtvoll krystallisirender Kohlenwasserstoffe. Der Verf. hat auf diese Weise bis jetzt deren 3 erhalten: C_9H_6 (Nonolen), C_8H_6 (Octrjien) und C_6H_4 (Hexasen). Die erste Einwirkung des Silberoxyds findet gegen 250°, die des Kupferoxyds gegen 400° statt. Um die Temperatur gleichmässig zu erhalten, fügt der Verf. den Gemischen das 3—4fache Volumen Sand hinzu oder bringt sie in eine weite Röhre, in deren Innern sich eine andere an beiden Seiten verschlossene Röhre befindet, so dass das Gemisch nur eine dünne Schicht bildet. Der Verf. will diese Versuche, die Eigenschaften der neuen Kohlenwasserstoffe und ihre Zersetzungsproducte mit Cl, Br u. s. w. in der nächsten Zeit ausführlich beschreiben. (Bull. soc. chim. 7, 72.)

---

1) Der Verf. schlägt für die Kohlenwasserstoffe eine neue Nomenclatur vor, auf welche näher einzugehen, uns der Raum dieser Zeitschrift nicht gestattet. Auch von S. D Tillman (A new chemical nomenclatur, Albany 1866) ist vor Kurzem eine neue Nomenclatur für alle chemischen Verbindungen vorgeschlagen. Das Wasser erhält nach Tillmann den Namen Elat, das Ammoniak: Ilan, der Weingeist: Echelat, die Essigsäure: Lartachalt u. s. w. Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, wie wenig Aussicht auf allgemeine Annahme diese Vorschläge haben. F.

Ueber das Nitrotoluol.

Von Aug. Kekulé.

Jaworsky (diese Zeitschr. N. F. 1, 222) hat vor einiger Zeit festes und krystallisirbares Nitrotoluol beschrieben. Er erhielt es als Destillationsrückstand bei der Darstellung des gewöhnlichen Nitrotoluols, oder auch dadurch, dass er Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure löste und mit Wasser fällte. Er sagt: „entweder hat sich also das flüchtige Nitrotoluol durch Berührung mit rauchender Schwefelsäure in eine isomere Modification verwandelt, oder — und das scheint mir wahrscheinlicher — durch die rauchende Schwefelsäure sind kleine Beimengungen aus dem Nitrotoluol entfernt worden, welche das Krystallisiren desselben verhindern.“ Seitdem hat Alexeyeff (diese Zeitschr. N. F. 2, 269) aus diesem krystallisirten Nitrotoluol durch Behandlung mit Natriumamalgam ein Azotoluid erhalten, welches dieselben äusseren Eigenschaften und denselben Schmelzpunct besass wie das Azotoluid, welches Jaworsky und Werigo aus gewöhnlichem Nitrotoluol dargestellt hatten.

Nach diesen Angaben hatte die Ansicht, das feste Nitrotoluol sei nichts Anderes als das gewöhnliche in reinerem Zustande, eine gewisse Wahrscheinlichkeit (Kekulé, Lehrb. d. org. Chem. 2, 568). Da man indess schon mehrfach, und namentlich in neuerer Zeit, bei Darstellung von Substitutionsproducten das gleichzeitige Auftreten zweier isomerer Modificationen beobachtet hat, so hätte man annehmen können, dasselbe fände auch bei Einwirkung von Salpetersäure auf Toluol statt. Die feste Modification konnte schwerer flüchtig sein und von Schwefelsäure weniger leicht angegriffen werden als die flüchtige. Die Existenz einer mit dem gewöhnlichen Nitrotoluol isomeren Modification wäre für die Theorie von nicht geringem Interesse gewesen. Man hätte aus ihr eine mit dem gewöhnlichen Toluidin isomere Base, und aus dieser, durch Zersetzung der entsprechenden Diazoverbindung, ein isomeres Monojodtoluol und ein isomeres Kresol u. s. w. müssen darstellen können.

Meine Versuche haben gezeigt, dass das feste Nitrotoluol nichts Anderes ist als reines Nitrotoluol, und dass das flüchtige Nitrotoluol eine unreine Substanz ist, wie dies Jaworsky schon vermuthete. Ich will die Beobachtungen, die ich über diesen Gegenstand gemacht habe, hier kurz zusammenstellen.

Wird gewöhnliches Nitrotoluol, von dem weiter unten noch die Rede sein wird, der Destillation unterworfen, so geht bei weitem die grösste Menge zwischen 220—225° über. Dann steigt das Thermometer allmälig. Was über 233° überdestillirt, erstarrt bald krystallinisch und auch die vorher aufgefangenen Antheile setzen häufig Krystalle ab. Bei jeder neuen Rectification wiederholt sich dasselbe Verhalten und es gelingt leicht sich genügende Mengen des festen Nitrotoluols darzustellen. Durch wiederholte Rectification, durch Auspressen, Krystallisiren aus Alkohol oder aus Aether erhält man die Substanz leicht rein.

Das so dargestellte Nitrotoluol siedet bei 237°; es krystallisirt mit ausnehmender Leichtigkeit und bildet namentlich beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung grosse und wohlausgebildete Krystalle. Bei längerem Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure geht es leicht in Binitrotoluol über, welches mit dem gewöhnlichen Binitrotoluol identisch ist. Wird festes Nitrotoluol mit reducirenden Gemischen behandelt, so entsteht gewöhnliches Toluidin. Nimmt man die Reduction mit Zinn und Salzsäure vor und engt man die vom Zinn befreite Lösung ein, so scheiden sich Krystalle von salzsaurem Toluidin aus. Uebersättigt man die salzsaure Lösung mit Natronlauge, so bilden sich Oeltropfen, die bald krystallinisch erstarren, und beim Erkalten setzen sich noch Krystallblätter von Toluidin ab. Wird das so gefällte Toluidin der Destillation unterworfen, so geht die ganze Menge genau beim Siedepuncte des Toluidins über und schon der erste Tropfen erstarrt krystallinisch. Das so erhaltene Toluidin zeigt genau den Schmelzpunct der aus gewöhnlichem Toluidin nach den bekannten Methoden dargestellten reinen Base.

Oxydirt man festes Nitrotoluol mittelst chromsauren Kalis und Schwefelsäure, so entsteht Paranitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure). Die Oxydation erfolgt leichter als bei gewöhnlichem Nitrotoluol, die Ausbeute ist grösser und das Product weit reiner.

Nach diesen Thatsachen kann zunächst kein Zweifel darüber sein, dass das feste Nitrotoluol dem gewöhnlichen Toluidin und der Paranitrobenzoësäure entspricht. Die Annahme, das flüssige Nitrotoluol enthielte eine mit dem festen isomere Modification, ist nicht wohl zulässig. Man hätte gewiss neben dem gewöhnlichen Toluidin schon eine isomere Modification dieser Base beobachtet, und man hätte sicher bei der Oxydation neben der Paranitrobenzoësäure eine isomere Modification, etwa die Nitrobenzoësäure, erhalten. Statt dessen wird aus flüchtigem Nitrotoluol gewöhnliches Toluidin und Paranitrobenzoësäure erhalten, aber beide Producte entstehen in unreinerem Zustande, als aus dem reinen und festen Nitrotoluol.

Die Annahme, das flüchtige Nitrotoluol sei ein Gemisch verschiedener Körper, findet eine weitere Stütze in folgenden Beobachtungen. Wendet man zur Darstellung des Nitrotoluols ein durch häufige Rectification direct aus Steinkohlentheeröl abgeschiedenes Toluol an, so geht, wie schon erwähnt, bei der ersten Destillation bei weitem die grösste Menge zwischen 220—225° über, und das Thermometer bleibt bei etwa 223° in auffallender Weise constant. Bei einer zweiten und dritten Rectification wiederholen sich dieselben Erscheinungen und wenn man sich mit wenig Destillationen begnügt, so könnte man zu der Ansicht verleitet werden, man habe eine reine Substanz unter den Händen, deren wahrer Siedepunct bei 223° liege. Setzt man die Destillationen länger fort, so verschwindet der scheinbar constante Siedepunct; es destilliren stets beträchtliche Quantitäten bei niedrigeren und bei höheren Temperaturen über.

Verwendet man aus Toluolsulfosäure dargestelltes Toluol, und

nitrirt man mit Vorsicht, indem man zu starke Erhitzung vermeidet, so wird gleich von Anfang keine Neigung zu constantem Siedepunct beobachtet. Es gelingt kaum ein paar Tropfen abzuscheiden, die nach wiederholter Rectification bei etwa 223° übergehen. Man erhält dagegen schon bei der ersten Destillation viel festes Nitrotoluol und jede neue Rectification liefert weitere Mengen.

Die Frage nun, welche Substanz dem Nitrotoluol beigemengt sei und den niedrigen Siedepunct veranlasse, ist schwer zu entscheiden. Ich habe zunächst flüssiges, bei 223° siedendes Nitrotoluol mit Zinn und Salzsäure in einem Destillirapparate reducirt. Die ganze Menge wird reducirt und es destillirt mit den Wasserdämpfen kein Kohlenwasserstoff über. Ich habe weiter beobachtet, dass die aus demselben Nitrotoluol dargestellte Base, die in nicht erstarrenden Oeltropfen ausfällt, neben Toluidin auch Anilin enthält. Ich habe endlich reines Nitrotoluol und reines Nitrobenzol in äquivalenten Mengen gemischt und das Gemisch der Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg direct auf 220°, blieb lange bei etwa 223° und die bei weitem grösste Menge destillirte unter 227°. Nur die geringen Antheile, die über 230° übergingen, erstarrten krystallinisch. Ein derartiges Gemenge verhält sich also ganz ähnlich wie das gewöhnliche Nitrotoluol.

Es wird durch diese Versuche zum mindesten sehr wahrscheinlich, dass der Körper, den man seither für Nitrotoluol ansah, nichts Anderes ist, als ein Gemenge von Nitrotoluol mit Nitrobenzol. Der Siedepunct des sogenannten Nitrotoluols liegt zudem sehr nahe in der Mitte zwischen dem Siedepuncte des Nitrobenzols (205°) und dem des reinen Nitrotoluols (237—238°).

Es ist gewiss auffallend, dass man ein Gemisch zweier Körper, oder jedenfalls ein unreines Product, so lange für eine reine Substanz ansah, und dass selbst neuere Beobachter einen constanten Siedepunct bei 222—223° angeben. Jedenfalls lehren die bei der Destillation des flüssigen Nitrotoluols auftretenden Erscheinungen von Neuem, dass die Trennung chemisch nahestehender Körper durch Destillation allein ganz illusorisch werden kann, dass man bei derartigen Trennungen und Reinigungen mit mehr Umsicht verfahren und scheinbar constante Siedepuncte mit mehr Misstrauen aufnehmen muss, als dies seither häufig geschehen ist.

Wenn man annehmen will, das flüssige Nitrotoluol enthalte Nitrobenzol, so wirft sich endlich die Frage auf, wie entsteht dieses Nitrobenzol. Für das aus gewöhnlichem Toluol dargestellte Nitrotoluol könnte man annehmen, das Nitrobenzol entstehe aus beigemischtem Benzol. Man könnte zur Noth für das Nitrotoluol, welches Tollens und Fittig aus synthetisch dargestelltem Methylbenzol erhalten haben, derselben Vermuthung Raum geben. Die Bildung des Nitrobenzols lässt sich indessen vielleicht auch in anderer Weise erklären. Vielleicht wird bei Einwirkung von Salpetersäure auf Toluol (Methylbenzol), und namentlich wenn während der Einwirkung beträchtliche

Temperaturerhöhung stattfindet, die Methylseitenkette durch Oxydation entfernt und durch den Rest der Salpetersäure ersetzt. Aus Toluol entsteht also vielleicht Nitrobenzol. Ich bin leider im Augenblicke nicht in der Lage diese Frage durch den Versuch zu entscheiden, da mir kein völlig reines Toluol zur Verfügung steht. Ich hatte gehofft, durch Zersetzung der aus reinem Toluidin dargestellten Diazoverbindung mit Alkohol reines Toluol zu erhalten. Der Versuch gab nicht das gewünschte Resultat. Man erhält verhältnissmässig wenig Toluol, und neben diesem eine betrachtliche Menge eines höher siedenden Kohlenwasserstoffs, dessen Untersuchung ich auf später verschieben muss.

Ich will bei der Gelegenheit noch mittheilen, dass auch das Monojodtoluol fest und krystallisirbar ist. Körner hat diesen Körper, zum Zweck weiterer Untersuchung, vor Kurzem aus Toluidin, resp. der aus Toluidin entstehenden Diazoverbindung dargestellt; er hat ihn in Parajodbenzoësäure umgewandelt u. s. w.

Gent, März 1867.

Untersuchungen über die ammoniakalischen Platinverbindungen.

Von P. F. Cleve.

(Bull. soc. chim. 7, 12; vollständiger Acta sóciet. scient. d'Upsala, Jahrg. 1866.)

I. *Salze der Base von* Reiset. 1. *Chlorür* $Pt_2,4NH_3,Cl_2 + 2$ aq. Dieses Salz, dargestellt nach den Angaben von Reiset und Peyrone durch Einwirkung von Ammoniak auf das grüne Salz von Magnus oder auf Reiset's gelbes Chlorür, gab bei der Analyse Zahlen, die mit den von Reiset erhaltenen übereinstimmten. Der Verf. verdoppelt die frühere Formel, weil die Base von Reiset und die von Gros sich wie die Oxyde desselben Radicals verhalten und die Base von Gros 2 Aeq. Platin enthält.

2. *Grünes Salz von* Magnus oder *Verbindung des vorigen Chlorürs mit Platinchlorür* $2PtCl + Pt_2,4NH_3,Cl_2$ wurde dargestellt durch Fällen einer siedenden Platinchlorürlösung mit überschüssigem Ammoniak und gereinigt durch Erhitzen, anfänglich mit überschüssigem Ammoniak, dann mit Salzsäure. Bringt man das so gereinigte Salz in eine Lösung von salpetersaurem Silber, so entsteht ein rother käsiger Niederschlag, der siedend heiss filtrirt und ausgewaschen beim Behandeln mit Salzsäure Chlorsilber und eine rothe Lösung liefert. Diese Lösung giebt beim Behandeln mit Chlorkalium das in granatrothen vierseitigen Prismen krystallisirende Platinchlorür-Chlorkalium.

Daraus folgt, dass der rothe käsige Niederschlag eine Verbindung von Platinchlorür mit Chlorsilber ist. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Lösung liefert beim Verdunsten und Erkalten Nadeln des salpetersauren Salzes der Base von Reiset. Magnus' grünes Salz ist demnach ein Doppelsalz, welches sich in Platinchlorür und die Base von Reiset spaltet.

3. *Chlorplatinat der Base von* Reiset. Nach Reiset bildet diese Base zwei Doppelsalze mit Platinchlorid, ein braunrothes $Pt, 2NH_3, Cl + PtCl_2$ und ein grünes $2(Pt, 2NH_3, Cl) + PtCl_2$. Nach des Verf.'s Versuchen enthält keines dieser Salze Platinchlorid, indem dieses durch den reducirenden Einfluss der Base in Chlorür verwandelt wird. Das braunrothe Salz, welches bei der Analyse Zahlen gab, die mit denen von Reiset übereinstimmen, spaltete sich beim Behandeln mit salpetersaurem Silber in Platinchlorür, welches mit dem Chlorsilber verbunden blieb und in ein wenig lösliches Salz, welches die grösste Aehnlichkeit mit dem basischen Salze der Base von Gros, d. i. mit dem Salze von Raewsky, hat. Es folgt hieraus, dass das rothbraune Salz eine Verbindung von Platinchlorür mit dem Chlorür der Base von Gros, also $2PtCl + Pt_2, 4NH_3, Cl_4$ ist. Die zweite grüne Verbindung ist identisch mit dem Salze von Magnus. Wendet man sehr concentrirte Lösungen von Platinchlorid und dem Chlorür der Base von Reiset an, so erhält man einen Niederschlag von der von Reiset angegebenen Zusammensetzung, aber bei Anwendung von verdünnten und siedenden Lösungen hat der Niederschlag die Zusammensetzung von Magnus' grünem Salze und die Waschwasser von diesem Niederschlage scheiden beim Erkalten ein weisses krystallinisches Pulver ab, welches das Chlorür der Base von Gros zu sein scheint.

4. *Bromür* $Pt_2, 4NH_3Br_2 + 3$ aq., wurde durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes der Base von Reiset mit Brombaryum erhalten. Es krystallisirt in farblosen, abgeplatteten Prismen, ist sehr leicht löslich in Wasser und verliert bei 100° leicht das Wasser.

5. *Sulfate, a. neutrales Salz* $Pt_2, 4NH_3, O_2, 2SO_3$. Beim Behandeln des Chlorürs der Base von Reiset mit Schwefelsäure erhält man ein saures Salz in perlmutterglänzenden Blättchen. Löst man dieses in siedendem Wasser und fügt etwas Ammoniak hinzu, so scheidet sich beim Erkalten das neutrale Salz in farblosen, glänzenden, in kaltem Wasser sehr wenig löslichen Krystallen ab. Es verbindet sich mit Brom und Jod und liefert so Salze, die dem Sulfate von Gros entsprechen. Mit salpetriger Säure behandelt, färbt es sich indigblau, in Folge der Bildung eines Salzes $Pt_2, 4NH_3, O_4, 2NO_3, 2NO_5$[1]. — b) *Saures Salz* $Pt_2, 4NH_3, O_2, 2SO_3 + 4(Pt_2, 4NH_3, O_2, 4SO_3, 2HO) + 8$ aq. Diese Zusammensetzung wurde bei mehreren übereinstimmenden Analysen gefunden, aber der Verf. hält die Formel nicht für sehr genau, weil die Reinigung des Salzes sehr schwer ist. Es zersetzt sich beim Lösen in Wasser und kann nicht umkrystallisirt werden.

1) Vergl. Hadow diese Zeitschr. N. F. 2, 560. F.

Dieses Salz bildet die oben erwähnten perlmutterglänzenden Blättchen. — c. Ein zweites *saures Salz* $2(Pt_2,4NH_3,O_2,2SO_3) + Pt_2,4NH_3,O_2,4SO_3 2HO + 2$ aq. erhielt der Verf. zufällig, als er ein Doppelsulfat von Thonerde und Reiset's Base darzustellen versuchte. Es krystallisirt in farblosen, sehr zerbrechlichen, prismatischen Krystallen.

6. *Nitrat* $Pt_2,4NH_3,O_2,2NO_5$ wurde auf die von Peyrone angegebene Weise in farblosen Nadeln erhalten. Es verbindet sich direct mit Chlor zu dem salpetersauren Salze von Gros, auch mit Brom und Jod verbindet es sich. Leitet man in die Lösung desselben einen Strom salpetriger Säure, so scheidet sich ein indigblauer krystallisirter Körper ab, der wahrscheinlich identisch mit dem aus dem Sulfate erhaltenen ist. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf dieses Salz erhält man, wie schon Gerhardt gezeigt hat, das basische Salz der Base von Gros $Pt_2,4NH_3,O_4,3NO_5 + HO$.

7. *Chromat* $Pt_2,4NH_3,O_2,2CrO_3$ ist ein citrongelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver, welches beim Vermischen des Chlorürs mit neutralem, chromsauren Kali niederfällt.

8. *Sulfit.* Beim Vermischen concentrirter Lösungen von Reiset's Chlorür mit saurem schwefligsauren Natron entsteht ein weisser, aus farblosen Nadeln bestehender Niederschlag $2(PtO,SO_2)3NH_3 + HO$, der in Salzsäure löslich ist. Diese Lösung giebt mit Platinchlorür einen grünen Niederschlag. Danach scheint das Salz die erste Base von Reiset zu enthalten und nach der Formel $3(Pt_2,4NH_3,O_2,2SO_3) + 2(PtO,SO_2) + 4$ aq. zusammengesetzt zu sein.

9. *Phosphat* $2(Pt_2,4NH_3,O_2,HOPO_5) + 5$ aq. wird auf Zusatz von Alkohol zu der mit phosphorsaurem Ammoniak vermischten Lösung von Reiset's Chlorür erhalten. Es krystallisirt aus Wasser, worin es ziemlich löslich ist, in farblosen, abgeplatteten Prismen. Mit Brom verbindet es sich und liefert damit 3 Verbindungen: $Pt_2,4NH_3,Br,O_3,PO_5 + 4$ aq. — $Pt_2,4NH_3,Br_4$ — und $Pt_2,4NH_3,Br_2,O_2,2PO_5,4HO + 4$ aq. Auch mit phosphorsaurem Ammoniak scheint es Verbindungen einzugehen.

10. *Acetat* $Pt_2,4NH_3,O_2,2C_4H_3O_3 + 2$ aq. würde durch Wechselzersetzung des Chlorürs mit essigsaurem Silber erhalten. Es ist farblos, leicht löslich und krystallisirt in abgeplatteten Prismen.

11. *Benzoësaures Salz* $Pt_2,4NH_3,O_2,2C_{14}H_5O_3$ bildet dünne Blättchen, die auf Zusatz von benzoësaurem Ammoniak zum Chlorür entstehen.

12. *Pikrinsaures Salz* $Pt_2,4NH_3,O_2,2C_{12}H_2(NO_4)_3O$ entsteht auf Zusatz von Pikrinsäure zum Chlorür, ist goldgelb und sehr schwer löslich.

13. *Weinsaure Salze.* Das *neutrale* Salz $Pt_2,4NH_3,O_2,C_8H_4O_{10} + 2$ aq. entsteht auf Zusatz von weinsaurem Ammoniak zum Chlorür, es ist farblos, löslich und krystallisirt leicht. Das *saure* Salz $Pt_2,4NH_3,O_2,2HO,2C_8H_4O_{10}$ bildet sich, wenn statt des weinsauren Ammoniaks freie Weinsäure angewandt wird. Es krystallisirt in feinen Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind.

14. *Oxalsaure Salze* werden wie die weinsauren erhalten. Das *neutrale* Salz $Pt_2,4NH_3,O_2,C_4O_6$ krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, das *saure* $Pt_2,4NH_3,O_2,2HO,2C_4O_6$ ebenfalls in löslichen Nadeln.

Alle diese Thatsachen zeigen, dass die Base von Reiset nur neutrale und saure aber keine basischen Salze liefert. Der Verf. betrachtet sie als ein mit Platinamid verbundenes Ammonium $Pt_2,2NH_2 + 2NH_4$.

II. *Salze der Base von* Gros. 1. *Bromür* $Pt_2,4NH_3,Br_4$ wird durch Fällen einer Lösung des neutralen Dibromnitrats der Base von Gros mit Bromammonium erhalten. Orangegelbes, sehr wenig lösliches, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver. Beim Kochen desselben mit salpetersaurem Silber fällt Bromsilber und beim Erkalten scheiden sich gelbe, schwer lösliche Krystalle ab, welche wahrscheinlich basisches Monobromdinitrat der Base von Gros sind.

2. *Doppelchlorür der Base mit Platinchlorür* entsteht beim Behandeln des Dichloracetats mit Chlorkalium-Platinchlorür oder des Chlorürs von Reiset mit überschüssigem Platinchlorid (s. oben I, 3). Es ist in Wasser sehr schwer löslich.

3. *Chloroplatinat* $Pt_2,4NH_3,Cl_4 + 2PtCl_2$ entsteht auf Zusatz von Natrium-Platinchlorid zur Lösung des salpetersauren Salzes von Gros ($Pt_2,4NH_3,Cl_2O_2,2NO_5$).

4. *Jodür* $Pt_2,4NH_3,J_4$ fällt als graphitfarbiges Pulver beim Zusatze von überschüssigem Jodkalium zur Lösung von Gros' Nitrat. Es ist wasserfrei und liefert beim Behandeln mit überschüssigem Ammoniak ein gelbes krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $Pt_2,3NH_2,NH_4,J_2 + HO$.

5. *Ferrocyanür.* Ueberschüssiges Ferrocyankalium erzeugt in der Lösung des Nitrats einen violetten, aus mikroskopischen Octaëdern bestehenden Niederschlag, dessen Analyse die rohe Formel $2FeCy + KCy + Pt_3,6NH_3Cy_3O_3$ ergab. Die braune Mutterlauge von dieser Verbindung scheidet beim Erhitzen unter Ammoniakentwicklung farblose, sehr wenig lösliche Krystalle ab, die ein Doppelcyanür von Platin und dem Radical der ersten Base von Reiset $2PtCy + Pt_2,4NH_3,Cy_2$ sind. Dieses Salz haben schon Reiset und Buckton erhalten.

6. *Doppelsalze von Bromür und Chlorür.* Raewsky erhielt durch Einwirkung von Brom auf das Chlorür der Base von Reiset ein Salz, welches gleiche Aequivalente Chlor und Brom enthielt. Eine gleich zusammengesetzte und wie es scheint damit identische Verbindung $Pt_2,4NH_3,Cl_2Br_2$ entsteht durch Zersetzung des neutralen Dibromnitrats der Base von Gros mit Salmiak oder des neutralen Dichlornitrats mit Bromammonium. In beiden Fällen entstehen gelbe krystallinische Niederschläge, die mit Salzsäure Producte liefern, in denen das Brom mehr oder weniger durch Chlor ersetzt ist und mit salpetersaurem Silber unter Abscheidung von Chlor- und Bromsilber die Salze $Pt_2,4NH_3,Br,O_3,HO,2NO_5$ und $Pt_2,4NH_3,Cl,O_3,HO,2NO_5$ geben. — Eine Verbindung $Pt_2,4NH_3,BrCl_3$ wird erhalten, wenn man eine Lösung des basischen Monobromnitrats mit Salzsäure fällt. Sie bildet

ein citrongelbes, fast unlösliches Pulver ohne krystallinisches Aussehen. — Die *Chlorojodüre* scheinen keine constante Zusammensetzung zu haben. — Ein *Chlorrhodanür* $Pt_2,4NH_3,Cl_2,2(C_2NS_2) + 3$ aq. (?) fällt als orangerothes krystallinisches Pulver auf Zusatz von Rhodanammonium zur Lösung von Gros' Nitrat.

7. *Basisches Chlorür* $Pt_2,4NH_3,Cl_3,HO_2$. Weisser, mikroskopisch krystallinischer Niederschlag, der sich beim Vermischen der Lösungen des basischen Monochlornitrats mit Salmiak bildet. Das *basische Bromür* $Pt_2,4NH_3,Br_3,HO_2$ wird wie das Chlorür erhalten. Hellgelbes krystallinisches Pulver. — Das *basische Chlorobromür* $Pt_2,4NH_3,ClBr_2,HO_2$ und das *basische Bromochlorür* $Pt_2,4NH_3,BrCl_2$, HO_2 sind krystallinische Niederschläge, welche man aus dem Monobrom- oder Monochlornitrat mit Chlor- oder Bromammonium erhält.

8. *Sulfate.* a. *Neutrales Salz* $Pt_2,4NH_3,O_4,4SO_3 + 2$ aq. Weisses, amorphes Pulver, welches sich bei Einwirkung von Schwefelsäure auf das basische Salz bildet. b. *Basisches Salz* $Pt_2,4NH_3,O_3,3SO_3$ $HO + 3$ aq. entsteht beim Behandeln des neutralen Bromosulfats ($Pt_2,4NH_3,Br_2O_2,2SO_3$) mit schwefelsaurem Silber in heisser Lösung. Es scheidet sich Bromsilber ab und die davon filtrirte farblose Lösung setzt beim Erkalten Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Das Salz krystallisirt in farblosen, in Wasser löslichen, abgeplatteten Prismen. Von Chlorbaryum wird merkwürdiger Weise nur $^1/_3$ der in dem Salze enthaltenen Schwefelsäure gefällt.

9. *Chlorsulfate.* a. *Sulfat von* Gros $Pt_2,4NH_3,Cl_2O_2,2SO_3$, schweres, weisses krystallinisches Pulver, welches man auf Zusatz von Schwefelsäure zu der heissen Lösung von Gros' Nitrat erhält. So dargestellt ist es wasserfrei. Wendet man aber kalte Lösungen an, so erhält man feine Nadeln, die Krystallwasser enthalten, wie sie von Gros beschrieben sind. b. *Monochlortrisulfat* $Pt_2,4NH_3,ClO_3,3SO_3$ $+ x$ aq. wird auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur dem Monochlorcarbonat der Base von Gros erhalten. Es entweicht Kohlensäure und die Lösung liefert beim Verdunsten dünne, biegsame Prismen. Die Menge des Krystallwassers konnte nicht bestimmt werden. — Ein dem Sulfat von Gros entsprechendes *Bromosulfat* $Pt_2,4NH_3$, $Br_2,O_2,2SO_3$ fällt als citrongelbes, schwer lösliches, mikroskopisch krystallinisches Pulver sofort nieder, wenn man Brom tropfenweise zu der Lösung von Reiset's Sulfat setzt. Ein *Jodosulfat* $Pt_2,4NH_3,J_2O_2$, $2SO_3$ wird auf dieselbe Weise als ein dunkelbraunes, schwer lösliches krystallinisches Pulver erhalten.

10. *Nitrat* $Pt_2,4NH_3,O_4,3NO_5,HO$ ist Gerhardt's Sesquinitrat, welches bei Einwirkung von Salpetersäure auf Reiset's Nitrat erhalten wird und welches ebenfalls bei der Einwirkung von salpetersaurem Silber auf das Jodnitrat entsteht. Ein Salz mit 4 Aeq. Säure konnte der Verf. nicht erhalten. Ein eigenthümliches Salz $Pt_2,4NH_3,O_4,2NO_5$, $2NO_3$ fällt als indigblaues Pulver, wenn man salpetrige Dämpfe in die Lösung von Reiset's Sulfat leitet (s. oben I, 5, a). Es bildet hübsche Octaëder, ist löslich in Wasser, wird davon aber unter Entwicklung

salpetriger Dämpfe zersetzt, die Lösung wird blau oder grünlich und entfärbt sich rasch.

11. *Chlornitrate.* a. *Neutrales Monochlornitrat* $Pt_2,4NH_3,ClO_3,3NO_5$, weisses Krystallpulver, welches niederfällt, wenn man eine gesättigte siedende Lösung des basischen Monochlornitrats in überschüssige Salpetersäure giesst. Reines Wasser zersetzt es in das basische Salz (b). b. *Basisches Monochlornitrat* (Salz von Raewsky) $Pt_2,4NH_3,Cl,O_3,2NO_5,HO$ wurde durch Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Gros' Nitrat erhalten. Weisse, gut ausgebildete mikroskopische Krystalle, in kaltem Wasser sehr wenig löslich. Die Lösung wird durch salpetersaures Silber nicht gefällt, wird sie aber mit überschüssigem salpetersaurem Silber mehrere Stunden im Sieden gehalten, so scheidet sich sehr langsam Chlorsilber ab. c. *Neutrales Dichlornitrat* (Gros' Nitrat) $Pt_2,4NH_3,Cl_2O_2,2NO_5$ wird leicht durch Einwirkung von Chlor auf Reiset's Nitrat erhalten. Die Lösung des letzteren Salzes absorbirt sehr energisch Chlor. Das so erhaltene Salz besitzt dieselben Eigenschaften wie das aus dem grünen Salze von Magnus mit Salpetersäure dargestellte. Die Lösung desselben wird in der Kälte nicht von salpetersaurem Silber gefällt, in der Hitze aber wird die Hälfte des Chlors rasch gefällt, während die andere Hälfte sehr energisch zurückgehalten wird. Mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron giebt die Lösung einen nach der Formel $Pt_2,4NH_3,ClO_3,PO_5 + 4$ aq. zusammengesetzten Niederschlag; mit kohlensaurem Natron fällt ein weisses Krystallpulver $Pt_2,4NH_3,ClO_3,2CO_2,HO + 2$ aq., Ammoniak giebt einen Niederschlag, der 2 Aeq. Platin und 1 Aeq. Chlor enthält. Alle diese Reactionen zeigen, dass Gros' Nitrat 2 mit ungleicher Festigkeit gebundene Chloratome enthält. Wässrige schweflige Säure erzeugt in der Lösung einen Niederschlag von der Zusammensetzung $Pt_2,4NH_3,O_4,4SO_2 + 4$ aq., der beim Behandeln mit Schwefelsäure schweflige Säure abgiebt und in Reiset's Sulfat übergeht. d. *Nitratchlorür* (Chlorure azotique) $Pt_2,4NH_3,O_2,2NO_5,Cl_2 + 2$ aq. bildet sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf die siedende Lösung von Gerhardt's basischem Nitrat ($Pt_2,4NH_3,O_4,3NO_5,HO$) und scheidet sich als ein weisses, aus kleinen wasserfreien Prismen bestehendes Pulver ab. Durch Umkrystallisiren erhält man sehr voluminöse Krystalle mit 2 aq., welche ihr Wasser bei 100° leicht abgeben. Das Salz hat die Zusammensetzung wie Gros' Nitrat, aber es ist ganz verschieden davon. Von salpetersaurem Silber wird das Chlor schon in der Kälte vollständig ausgefällt, Salmiak giebt keinen Niederschlag, neutrales chromsaures Kali erzeugt eine chlorfreie, aber Salpetersäure enthaltende Verbindung. Mit Platinchlorid verbindet es sich direct zu mikroskopischen orangerothen Krystallen $Pt_2,4NH_3,O_2,2NO_5,Cl_2 + 2PtCl_2 + 4$ aq. Die verschiedene Constitution dieser Verbindung und des Nitrats von Gros drückt der Verf. durch die beiden Formeln:

$Pt_2\begin{cases}O_2,2NO_5\\2NH_2,2NH_4Cl\end{cases}$ Nitratchlorür $\qquad Pt_2\begin{cases}Cl_2\\2NH_2,2(NH_4ONO_5)\end{cases}$ Gros' Nitrat

aus.

12. *Bromnitrate.* Diese Salze werden wie die Chlornitrate dargestellt. Der Verf. hat deren drei erhalten: a. $Pt_2,4NH_3,BrO_3,3NO_5$, b. $Pt_2,4NH_3,BrO_3,2NO_5,HO$, c. $Pt_2,4NH_3,Br_2O_2,2NO_5$. Das letztere, dem Nitrat von Gros entsprechende Salz dient zur Darstellung der anderen; es kann durch directe Einwirkung von Brom auf Reiset's Nitrat erhalten werden und krystallisirt in citrongelben, sehr abgeplatteten, in Wasser löslichen Prismen. Mischt man gleiche Aequivalente dieses Salzes und salpetersaures Silber in siedenden Lösungen, so wird die Hälfte des Broms gefällt und beim Erkalten erhält man das hellgelbe, schwerlösliche, körnige Salz b. Giesst man eine siedende Lösung dieses letzteren Salzes in Salpetersäure, so fällt das Salz a. als orangegelbes, durch Wasser zersetzbares Krystallpulver nieder.

13. *Jodnitrat* $Pt_2,4NH_3,J_2,O_2,2NO_5$ wird durch directe Vereinigung von Jod mit Reiset's Nitrat erhalten und krystallisirt in dunkelbraunen, fast schwarzen Krystallen, welche nahezu dieselbe Form wie das Salz von Gros haben. Beim Erhitzen der Lösung mit salpetersaurem Silber entsteht das basische Nitrat $Pt_2,4NH_3,O_4,3NO_5HO$. Beim Behandeln mit metallischem Quecksilber wird die Lösung unter Abscheidung von Jodquecksilber farblos und liefert beim Verdunsten Krystalle, welche wahrscheinlich das Nitrat von Reiset sind. Ammoniak fällt aus der Lösung ein schmutzig gelbes, aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes Pulver von der Zusammensetzung $Pt_2,3NH_2,NH_4,ONO_5 + HO$.

14. *Chlor- und Bromnitratsulfate* (sulfates chloronitrés et bromonitrés) $Pt_2,4NH_3,ClO_3,NO_5,2SO_3 + 2$ aq. und $Pt_2,4NH_3BrO_3,NO_5,2SO_3 + 2$ aq. Man erhält diese Salze in krystallisirtem Zustande, wenn man das Monochlor- oder Monobromnitrat in concentrirter Schwefelsäure löst und diese Lösung in Wasser giesst. Das erstere Salz ist weiss, das letztere gelb.

15. *Kohlensaure Salze.* Es wurden 5 verschiedene Salze erhalten: a. $Pt_2,4NH_3,O_4,NO_5,3CO_2$ (?), weisses krystallinisches Pulver, entsteht durch Wechselzersetzung des basischen Nitrats (s. oben II. 10.) mit anderthalb kohlensaurem Ammoniak — b. $Pt_2,4NH_3,Br_3O,3CO_2 + 4$ aq (?), gelbes krystallinisches Pulver wird aus dem neutralen Dibromnitrat (s. oben II. 12. c.) mit anderthalb kohlensaurem Ammoniak erhalten, — c. $Pt_2,4NH_3,Cl_2O_2,2NO_5 + 2(Pt_2,4NH_3,ClO_3,3CO_2)$ entsteht wenn man eine siedende Lösung von Gros' Nitrat in siedendes kohlensaures Ammoniak giesst. Weisser krystallinischer Niederschlag, löslich in Salpetersäure unter Bildung der beiden Salze $Pt_2,4NH_3,Cl_2O_2,2NO_5$ und $Pt_2,4NH_3,ClO_3,2NO_5,HO$, — d. $Pt_2,4NH_3,BrO_3,3CO_2 + Pt_2,4NH_3,Br_2O_2,2NO_5$, gelbes, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver, entsteht wenn man so lange tropfenweise

kohlensaures Natron zu der siedenden Lösung des Bromnitrats (II. 12. c.) setzt, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr auflöst, dann filtrirt und das Filtrat verdunstet, — e. $Pt_2,4NH_3,ClO_3,2CO_2,HO$ + 2 aq., gut krystallisirendes Salz, fällt beim Behandeln von Gros' Nitrat mit überschüssigem kohlensauren Natron.

16. *Oxalsaure Salze.* Der Verf. hat 4 Salze dargestellt: a. $Pt_2,4NH_3,Cl_2O_2,2C_2O_3$, — b. $Pt_2,4NH_3,Br_2O_2,2C_2O_3$, — c. $Pt_2,4NH_3,ClO_3,2C_2O_3,HO$, — d. $Pt_2,4NH_3,BrO_3,2C_2O_3,HO$. Das Salz a. wurde schon von Gros, das Salz c. von Raewsky und Gerhardt dargestellt. Man erhält alle diese Salze durch Zersetzung der entsprechenden Chlor- oder Bromnitrate mit oxalsaurem Ammoniak. Es sind weisse oder gelbe, in Wasser sehr schwer lösliche krystallinische Pulver.

17. *Chromsaure Salze.* Folgende Salze wurden dargestellt: A. *neutrale Salze:* a. $Pt_2,4NH_3,O_4,2NO_5,2CrO_3$, — b. $Pt_2,4NH_3,Cl_2O_2,2CrO_3$, — B. *saure Salze:* a. $Pt_2,4NH_3,O_4,2NO_5,4CrO_3$, — b. $Pt_2,4NH_3ClO_3,4CrO_3$, — c. $Pt_2,4NH_3,Cl_2O_2,4CrO_3$, — d. $Pt_2,4NH_3,Br_2O_2,4CrO_3$, — C. *basisches Salz*: $Pt_2,4NH_3,ClO_3,2CrO_3,HO$. Alle diese Salze sind gelbe oder orangefarbige, krystallisirbare, meistens schwerlösliche Niederschläge, die durch Zersetzung der entsprechenden Nitrate mit neutralem oder saurem chromsaurem Kali entstehen.

18. *Phosphate.* Es wurden folgende Salze dargestellt: A. *neutrale dreibasische Phosphate:* a. $Pt_2,4NH_3,O_4,NO_5,PO_5$ + 2 aq., — b. $Pt_2,4NH_3,ClO_3,PO_5$ + 4 aq., — c. $Pt_2,4NH_3,BrO_3PO_5$ + 4 aq., — B. *saures Phosphat* $Pt_2,4NH_3,Br_2,O_2,4HO,2PO_5$ + 4 aq., — C. *basisches Pyrophosphat* $Pt_2,4NH_3,O_4,HO,NO_5,PO_5$ + aq. Die Salze A. a. und C. wurden aus dem basischen Nitrat (II. 10.) mit neutralem phosphorsaurem oder pyrophosphorsaurem Natron erhalten, die Salze A. b. und c. aus Gros' Chlorür oder Nitrat mit phosphorsaurem Natron. Es sind sehr wenig lösliche krystallinische Pulver. Das Salz B. endlich wurde durch Einwirkung von Brom auf das Phosphat der Base von Reiset dargestellt. Es ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt sehr gut in citrongelben abgeplatteten Prismen.

Aus diesen Versuchen folgt, dass das Radical der Base von Gros kein Chlor enthält. Ueber die Constitution derselben geben die Formel $Pt_2\left\{\begin{matrix}O_2,2HO\\2NH_2,2(NH_4O,HO)\end{matrix}\right.$ oder die beiden typischen Formeln

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\ \overset{IV}{Pt}\end{matrix}\right\}\Theta_2\\ \left.\begin{matrix}2NH_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,2(H_2\Theta)\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\ \overset{IV}{Pt}\end{matrix}\right\}\Theta_2\\ \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\\ \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N_2,2(H_2\Theta)$$

am besten Aufschluss. Diese Formeln zeigen deutlich, warum das Chlor in den Salzen nicht durch Silbersalze gefällt wird, denn es ist

in ihnen mit dem Platin und nicht mit dem Ammoniak in Verbindung und die Chloride des Platins werden bekanntlich durch salpetersaures Silber nicht zersetzt.

Ueber die vom Steinkohlentheer derivirenden Farbstoffe.

Von G. de Laire, Ch. Girard und P. Chapoteaut.

(Compt. rend. 64, 416.)

Wenn man bei der Bereitung des Violanilins (s. diese Zeitschr. N. F. 3, 19) ein Anilin anwendet, welches nicht vollständig frei von Toluidin ist, so bildet sich gleichzeitig eine kleine Quantität Rosanilin und daneben eine grössere Menge einer andern Base, welche die Verf. *Mauvanilin* nennen. Die Analyse derselben ergab die Formel

$$2(C_{19}H_{17}N_3)H_2O = 2\left.\begin{matrix}C_6H_4,H\\C_6H_4,H\\C_7H_6,H\end{matrix}\right\}N_3 + H_2O.$$

Das Mauvanilin bildet sich immer, wenn man ein Gemisch von Anilin und Toluidin, in welchem das Anilin vorherrscht, mit einem geeigneten Oxydationsmittel behandelt. Aus reinem Anilin oder reinem Toluidin entsteht es nicht. Gleichzeitig mit dem Mauvanilin bildet sich stets Wasser. Es enthält 3 durch Methyl, Aethyl, Phenyl oder Tolyl ersetzbare Wasserstoffatome. Bei der trocknen Destillation liefert es primäre und secundäre Monamine der Radicale Phenyl und Tolyl. Die Entstehung des Mauvanilins ist der des Rosanilins sehr ähnlich:

$$2C_6H_7N + C_7H_9N - 6H = C_{19}H_{17}N_3.$$

Es ist in den Rückständen von der fabrikmässigen Darstellung des Rosanilins enthalten und die Verf. glauben, dass der sehr violette Farbenton mancher Anilinrothe des Handels einem Gehalt an dieser Base zuzuschreiben sei, während in anderen Fällen der mehr oder weniger gelbe Ton der Rosanilinsalze von einem Gehalt an Chrysotoluidin (s. diese Zeitschr. N. F. 3, 19) herrührt.

Das Mauvanilin ist eine krystallisirende Base. Die hellbbraunen Krystalle färben sich beim Erwärmen dunkler. Selbst bei 120—130° halten sie ½ Mol. Wasser zurück, welches erst bei höherer Temperatur unter Zersetzung der Base entweicht. Es ist löslich in Benzol, Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem. Es löst sich in Säuren und bildet damit krystallisirende Salze. Namentlich das essigsaure und salzsaure Salz krystallisiren gut. Die Salze besitzen einen metallisch grünen Schein, ähnlich denen des Rosanilins. Sie sind etwas löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem und in stark angesäuertem Wasser. Ihr Färbungsvermögen ist dem der Rosanilinsalze ähnlich, Wolle und Seide färben sie sehr schön malvenroth (mauve).

Bei der Einwirkung vnn Anilin auf das Mauvanilin entsteht *Triphenyl-Mauvanilin* $C_{19}H_{14}(C_6H_5)_3N_3$, eine gelblich weisse, krystallinische Base, löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser, deren Salze sämmtlich prachtvoll blaue Farbstoffe sind.

Das *Triäthyl-Mauvanilin* wird wie das entsprechende Rosanilinderivat erhalten. Es ist weiss, krystallinisch, löslich in Aether und Alkohol. Die Salze lösen sich in Wasser und färben Wolle und Seide schön blauviolett.

Die Verf. erwähnen noch, dass sie die Trimethyl-, Triäthyl-, Triphenyl- und Tritolyl-Derivate des Violanilins, des Mauvanilins und des Chrysotoluidins dargestellt haben, aber sie führen nur die Formeln der Verbindungen an, ohne auf die Beschreibung ihrer Eigenschaften u. s. w. näher einzugehen.

Notiz über die Bestandtheile der Stammrinde des Apfelbaumes.

Von Dr. Friedrich Rochleder.

(Akad. z. Wien. 55 [1867].)

In einer Notiz (diese Zeitschr. N. F. 2, 368) über die Bestandtheile der Wurzelrinde des Apfelbaumes hat der Verf. eines gelben Farbstoffes Erwähnung gethan, der in der Rinde des Stammes enthalten ist. Er hat diesen Farbstoff rein dargestellt, sowohl aus Stammrinde die im Hochsommer als aus solcher die Ende December gesammelt worden war, und gefunden, dass dieser Farbstoff Quercetin ist, wie eine Verbrennung zeigte. Er löst sich in Aether und krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten aus dieser Lösung, löst sich leicht in Weingeist und wird durch Zusatz von Wasser aus der alkoholischen Lösung krystallinisch gefällt. In Wasser ist er fast ganz unlöslich. Aus einer Lösung in siedender Essigsäure krystallisirt er beim Erkalten derselben in glänzenden kleinen Krystallen. In Alkali haltendem Wasser löst er sich mit intensiv gelber Farbe, die bei längerer Berührung mit der Luft in Braun übergeht. Seine Lösung in stark wasserhaltendem Weingeist wird durch Bleizuckerlösung in rothen Flocken gefällt. Salpetersaures Silber der Lösung des Farbstoffes zugesetzt, wird beim Erwärmen sogleich reducirt.

Wird das wässrige Decoct der Stammrinde des Apfelbaumes mit Bleizuckerlösung so lange versetzt, als ein in Essigsäure unlöslicher Niederschlag fällt, dieser rehfarbene Niederschlag, der viel Pectin aber wenig Quercetin enthält, abfiltrirt, und das Filtrat mit Bleizuckerlösung vollständig ausgefällt, so erhält man einen gelben Niederschlag, der die Hauptmasse des Quercetin enthält. In der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit erzeugt Bleiessig einen Niederschlag

der anfangs gelb und quercetinhaltig, später weiss und eine Verbindung von Phloridzin mit Bleioxyd ist. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit etwas Aetzammoniak versetzt, giebt noch eine Portion Phloridzinbleioxyd. Aus beiden Bleiverbindungen des Phloridzin lässt sich diese Substanz leicht rein gewinnen. Man wäscht dieselben auf einem Filter mit Wasser oder reinigt sie durch Decantiren, setzt, nachdem sie mit Wasser zu einem dünnen Brei vertheilt sind, Essigsäure zu und lässt sie kurze Zeit ruhig stehen. Das Phloridzinbleioxyd giebt sein Bleioxyd an die Essigsäure ab, das Phloridzin als schwer löslich in Wasser bleibt ungelöst. Man filtrirt die Flüssigkeit ab, wäscht das Phloridzin auf dem Filter mit Wasser ab, löst es kalt in Weingeist auf, wobei eine bräunlich graue Masse in kleiner Menge ungelöst bleibt. Die davon abfiltrirte, weingeistige Phloridzinlösung vermischt man mit etwas Wasser, erwärmt sie um den Weingeist grösstentheils zu entfernen, und lässt sie dann erkalten. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei von Krystallen, die man auf ein Leinwandfilter bringt und nach dem Abtropfen zwischen Löschpapier auspresst.

Die Stammrinde lieferte bei Anwendung dieser Methode eine reichliche Ausbeute an Phloridzin. Während bei *Aesculus Hippocastanum* der Uebergang des Gerbstoffes in Quercitrin in den Blättern stattfindet, geht er bei *Pyrus Malus* schon in der Stammrinde vor sich. Quercetin und Rosskastaniengerbstoff stehen zu einander in einem sehr einfachen Verhältnisse. Beide liefern, durch Alkalihydrat gespalten, Phloroglucin, bei Quercetin entsteht nach den Untersuchungen des Prof. Hlasiwetz dabei Quercetinsäure $= C_{30}H_{10}O_{14}$, bei dem Gerbstoffe, wie der Verf. gezeigt hat, $C_{28}H_{12}O_{12}$, welches durch Sauerstoffaufnahmen sogleich in Protocatechusäure übergeht, die auch durch Oxydation der Quercetinsäure entsteht. Der Körper $C_{28}H_{12}O_{12}$ und die Quercetinsäure unterscheiden sich von einander durch C_2O_2, welche die Quercetinsäure mehr und durch H_2, welche sie weniger enthält als das Spaltungsproduct des Gerbstoffes: $C_{30}H_{10}O_{14} = C_{28}H_{12}O_{12} - H_2 + C_2O_2$. Mit anderen Worten: der Körper $C_{28}H_{21}O_{12}$ nimmt ein Aequivalent C_2O_4 auf und bildet unter Abscheidung von 2HO die Quercetinsäure. $C_{28}H_{12}O_{12} + C_2O_4 = C_{30}H_{10}O_{14} + 2HO$. Die Quercetinsäure wird durch schmelzendes Kalihydrat in Protocatechusäure und Quercetinsäure zersetzt, während $C_{28}H_{12}O_{12}$ in zwei Aequivalente von Protocatechusäure übergeführt wird. Die Quercetinsäure ist nach Prof. Hlasiwetz $C_{16}H_6O_{10}$, sie enthält die Elemente der Protocatechusäure + den Elementen des Kohlensäureradicals, durch Oxydation wird sie zu Kohlensäure und Protocatechusäure umgewandelt. Das Phloridzin steht zum Quercetin scheinbar in einem sehr einfachen Verhältnisse. Phloretinsäure und Phloroglucin entstehen nach Prof. Hlasiwetz aus Phloretin; Phloroglucin- und Quercetinsäure unter denselben Verhältnissen aus Quercetin. Quercetinsäure $= C_{30}H_{14}O_{14}$, Phloretin $= C_{30}H_{14}O_{10}$. Die erwähnten Zersetzungsproducte zeigen, dass hier nicht eine einfache Reduction stattfindet. Die aus Rosskata-

niengerbstoff neben Phloroglucin entstehende Substanz muss als Muttersubstanz der Phloretinsäure angesehen werden. Die Phloretinsäure $= C_{18}H_{10}O_6$ entsteht aus $C_{28}H_{12}O_{12}$ oder $2(C_{14}H_6O_6)$ unter denselben Verhältnissen in der Apfelbaumstammrinde, wie das Aesculetin $C_{18}H_6O$. in der Rosskastanienstammrinde aus demselben Material gebildet wird. Für *Aesculus Hippocastanum* ist das Aesculin, was für *Pyrus Malus* das Phloridzin.

In dem Samen des Apfelbaumes ist Amygdalin enthalten: Amygdalin im Samen und Phloridzin in der Rinde findet sich auch bei *Pyrus communis* L., *Prunus avium* L. und bei *Prunus domestica* L. Die Amygdalinsäure, als deren Amid man das Amygdalin ansehen könnte, ist scheinbar homolog mit dem krystallisirten Phloridzin. Amygdalinsäure $= C_{40}H_{26}O_{24}$. Phloridzin $C_{42}H_{28}O_{24}$. Die Atomgruppe, aus welcher das Bittermandelöl bei der Spaltung des Amygdalin durch Emulsin entsteht, steht offenbar in Beziehung zu der Phloretinsäure und dem Körper $C_{28}H_{12}O_{12}$ oder $C_{14}H_6O_6$ des Gerbstoffes. Bei der Bildung der Phloretinsäure geht diese Substanz in Salicylsäure über, mit welcher die Phloretinsäure homolog ist. Im Amygdalin ist ein Körper der Benzoylgruppe enthalten, durch Reduction der Salicylverbindung entstanden. Der nähere Vorgang der Bildung des Amygdalin aus Phloridzin ist zur Stunde noch unbekannt. Das Phloridzin lässt sich durch Wasserstoff im Status nascendi reduciren, wie das Aesculin.

Ueber die isomeren Modificationen der Kieselsäure und die Polyatomicität der Säuren.

Von E. Fremy.

(Compt. rend. 64, 243.)

Der Verf. hat gefunden, dass die beiden isomeren Modificationen der Kieselsäure (Quarz und die aus Fluorsilicium mit Wasser erhaltene Säure) nicht dasselbe Aequivalentgewicht besitzen und dass sie mit Basen zwei unter sich verschiedene Reihen von Salzen liefern. Die Säure im Quarz nennt der Verf. *Kieselsäure*, die aus Fluorsilicium erhaltene Säure *Metakieselsäure*. — Die Metakieselsäure bildet mit den Alkalien leicht lösliche, gummiartige nicht krystallisirbare Salze, welche, um sie in festem Zustande zu erhalten, mit Alkohol ausgefällt werden müssen. Mit Säuren behandelt liefern sie ein Hydrat, das beim Glühen sein Wasser abgiebt, aber seine Löslichkeit in verdünnten Alkalien beibehält. Die Metakieselsäure ist dreiatomig, das Hydrat entspricht der Formel $3(SiO_3) + 3HO$[1]. Mit Basen liefert sie drei Reihen von Salzen: $3(SiO_3),MO2HO$ — $3(SiO_3)2(MO),HO$

1) $Si = 21$; $O = 8$.

und $3(SiO_3)3(MO)$. — Die ebenfalls dreiatomige Kieselsäure bildet mit den Basen 3 Reihen von Salzen von der Zusammensetzung: $SiO_3,MO,2(HO)$, — $SiO_3,2(MO)HO$ und $SiO_3,3(MO)$. Die Silicate unterscheiden sich von den Metasilicaten hauptsächlich durch ihre Neigung zum Krystallisiren und dadurch, dass sie beim Erhitzen nie ihre Löslichkeit in Wasser verlieren, was bei den Metasilicaten der Fall ist. Beim Behandeln mit Säuren liefern sie ein Hydrat, welches beim Glühen in ein in Alkalien unlösliches Anhydrid übergeht. Das Kieselsäurehydrat verbindet sich mit Säuren zu Verbindungen, die viel beständiger sind, als die unter denselben Verhältnissen mit dem Metakieselsäurehydrat erhaltenen. — Die Silicate wurden erhalten durch Glühen des Quarzes mit überschüssigem Alkali oder durch Behandeln der Metasilicate mit einem Ueberschuss an Base. Das am leichtesten krystallisirende Silicat ist das von Fritzsche beschriebene Salz $2(SiO_3),3(NaO)+27HO$. In seiner Krystallform zeigt dieses Salz eine gewisse Analogie mit dem Rhodonit $2(SiO_3),3(MnO)$. Durch Wasser wird es in ein Silicat der ersten und in eins der zweiten Reihe gespalten. Ein Salz $SiO_3 3(NaO)$ + aq. wurde durch längeres Glühen von Quarz mit überschüssigem kohlensaurem Natron und Krystallisiren aus einer stark alkalischen Lösung erhalten. Es ist zerfliesslich und zersetzt sich mit Wasser sofort in freies Natron und ein Salz der ersten und zweiten Reihe.

Ueber eine neue Synthese der Ameisensäure.

Von E. Th. Chapman.

(Chem. Soc. Journ. J. 5, 133.)

Der Verf. hat gefunden, dass Kohle bei der Oxydation mit wässrigem übermangansauren Kali in Ameisensäure übergeht. Zu einer Lösung von krystallisirtem übermangansaurem Kali in destillirtem Wasser wurde so viel Schwefelsäure gesetzt, als zum Freimachen der Uebermangansäure erforderlich war, dann sehr gut ausgeglühter Kienruss hinzugesetzt und zum Sieden erhitzt. Nach mehrstündigem Erhitzen war die Lösung braunschwarz geworden, wurde beim Stehen klar und gab, mit einigen Tropfen Schwefelsäure destillirt, ein farbloses Destillat, welches mit einem Tropfen Ammoniak und salpetersaurem Silber erhitzt, sich braun färbte. Da der Kienruss möglicher Weise noch eine wasserstoffhaltige Substanz enthalten konnte, wurde der Versuch mit einer Kohle wiederholt, die der Verf. aus Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff mit Natrium abgeschieden hatte. Das Resultat war dasselbe. — Um die so gebildete Ameisensäure sicherer und durch die Analyse nachweisen zu können, hat der Verf. sich eine grössere Menge reiner Kohle dargestellt durch Erhitzen von Kienruss mit einer zur Verbrennung der Hälfte desselben etwa hinreichenden

Quantität Salpeter, Auswaschen mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure und starkes Glühen. Diese Kohle wurde in mehrere Röhren vertheilt und mit übermangansaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt. Beim Zusatz des Schwefelsäure muss grosse Vorsicht angewandt werden, denn wenn zu wenig oder zu viel Säure hinzugesetzt wird, bildet sich keine Ameisensäure, die Quantität muss gerade so gross sein, dass nach Beendigung der Operation die Lösung noch schwach alkalisch ist, und es ist besser, dass sie etwas zu alkalisch, als zu sauer ist. Die Anwendung von grossen Quantitäten übermangansauren Kali's bietet keinen Vortheil, die Menge der Ameisensäure wird dadurch nicht vergrössert. Die nach Beendigung der Einwirkung erhaltenen Destillate wurden mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und das Baryumsalz analysirt. Es war reines ameisensaures Baryum. — Die Verf. betrachten es hiernach als unzweifelhaft, dass die Kohle unter diesen Umständen in Ameisensäure verwandelt wird, aber der Process ist äusserst schwierig und nie bilden sich mehr als Spuren der Säure. Freie Uebermangansäure ist dazu erforderlich, es muss indess gleichfalls eine Spur irgend eines Alkali's, aber nicht mehr als eine Spur, vorhanden sein.

Ueber die Legirungen des Magnesiums.

Von James Parkinson.

(Chem. Soc. J. 5, 117.)

Der Verf. hat durch Zusammenschmelzen der Metalle entweder in einer böhmischen Glasröhre im Wasserstoffstrom oder im Tiegel unter einem Fluss von Kochsalz und Flussspath Legirungen des Magnesiums mit Quecksilber, Natrium, Zinn, Wismuth, Blei, Zink, Antimon, Silber, Platin, Gold mit Wismuth und Kupfer, Gold und Kupfer, Nickel und Kupfer dargestellt[1]). Fast alle diese Legirungen, deren Eigenschaften der Verf. sehr genau beschreibt, sind hart und sehr spröde, die meisten oxydiren sich rasch an der Luft und zersetzen das Wasser. Mit Eisen, Cobalt und Nickel konnten keine Legirungen erhalten werden.

Verhalten des Magnesiums gegen nichtmetallische Elemente. — 1. *Phosphor und Magnesium.* Wenn man in einem Wasserstoffstrome geschmolzenen Phosphor langsam auf stark rothglühende Magnesiumfeilspähne fliessen lässt, findet Vereinigung statt. 3 Grm. Magnesium nahmen bei 3 Versuchen um 2,45, 1,98 und 2,08 Grm. an Gewicht zu. Das Product ist eine harte, spröde, halbmetallische und schwer schmelzbare Masse von dunkelbrauner Farbe und faserig krystallinischem Bruch. An der Luft läuft es sofort an und zerfällt nach we-

1) Vergl. hierüber auch Phipson diese Zeitschr. N. F. 1, 521. F.

nigen Stunden unter wiederholter Farbenveränderung in ein flockiges grauweisses Pulver. Bei dieser Oxydation sowohl, wie beim Eintauchen in Wasser oder verdünnte Salzsäure entwickelt es nicht entzündlichen Phosphorwasserstoff. Von verdünnter Salzsäure wird es vollständig gelöst. Das schwarze pulverige Phosphormagnesium von Blunt (diese Zeitschr. N. F. 1, 534) war sehr wahrscheinlich nur Kohle (entstanden durch Zersetzung der angewandten Kohlensäure) gemengt mit etwas Phosphormagnesium.

2. *Schwefel und Magnesium.* Ueber Magnesiumfeilspähne, die mit etwas Schwefel gemengt waren, wurden Schwefeldämpfe geleitet und die Hitze allmälig bis zu starker Rothgluht gesteigert. Das Product ist eine braunschwarze, schlackenartige zusammenhängende harte und spröde Masse. Es enthielt etwas Magnesia und unzersetztes Magnesium. An der Luft läuft es an, giebt Schwefelwasserstoff ab und die anfänglich körnigen und glänzend stahlgrauen Bruchflächen bedecken sich mit einem graulichen Oxyd. Es löst sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff theilweise in Wasser, aber die strohgelbe Lösung entfärbt sich am Lichte und scheidet Schwefel ab.

3. *Arsenik und Magnesium.* Beim Erhitzen von 3 Grm. Magnesiumfeile mit 15 Grm. Arsenik im Wasserstoffstrome wurden 6,2 Grm. Arsenik aufgenommen und es entstand eine harte, spröde, schwer schmelzbare, chocoladebraune Masse mit feinkörnigem Bruch und braunem metallähnlichen Glanze. Bei sehr raschem Erhitzen von Magnesium mit Arsenik findet eine heftige, explosionsartige Reaction statt.

4. *Verhalten von Magnesium gegen Oxyde und kohlensaure Salze.* Reiner *Aetzkalk* wird durch Magnesiumfeile bei Rothglühhitze zersetzt. Es entsteht ein strohgelbes, übelriechendes Pulver, welches das Wasser langsam zersetzt. Reine *Thonerde* mit Magnesiumfeile erhitzt liefert unter lebhafter Verbrennung ein schwarzbraunes Pulver, welches das Wasser stürmisch zersetzt und mit mässig verdünnter Salzsäure eine so heftige Reaction giebt, dass der Wasserstoff sich von selbst entzündet. *Chromoxyd* liefert gleichfalls ein schwarzes, das Wasser zersetzendes Pulver. Geschieht das Erhitzen in einer Glasröhre, so bedeckt sich diese mit einem dünnen weissen Metallüberzuge, der abgeschabt und an der Luft erhitzt mit grossem Glanz zu einem grüngelben Oxyd verbrennt. Es ist dieses wahrscheinlich eine Legirung von Magnesium mit Chrom und vielleicht mit Silicium vom Glase. *Titansäure* liefert ein blauschwarzes, sandiges Pulver, welches theilweise, wenn nicht ganz, unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure ist und in einer offenen Röhre erhitzt, wie Zunder in der Flamme unter rothem Funkensprühen verbrennt. *Reine Magnesia* wirkt nicht ein, aber kohlensaure Magnesia erzeugt eine schwache Verbrennung unter Abscheidung von Kohle und einem braunschwarzen Pulver. Ebenso verhalten sich andere kohlensaure Salze. *Kieselsäure* liefert ein braunes oder blauschwarzes Pulver, je nach dem Verhältniss der beiden Körper. Wenn Magnesium im Ueberschuss angewandt wird, ist das Product schwärzer und entwickelt mit Salzsäure mehr Silicium-

wasserstoff. Ein ähnliches Product entsteht beim Erhitzen von Silicaten mit Magnesium.

5. *Verhalten von Magnesium gegen die Oxyde des Kohlenstoffs.* Kohlenoxyd sowohl wie Kohlensäure werden durch rothglühende Magnesiafeile zersetzt. Es bildet sich ein wie Kienruss aussehendes Gemenge von Magnesia und Kohle. Die Verbrennung ist lebhaft und erfolgt unter starker Lichtentwicklung.

6. *Verhalten von Magnesium gegen Kohlenwasserstoffe.* Beim Erhitzen in Leuchtgas wird ein ähnliches Product erhalten, wie beim Erhitzen in Kohlensäure, nur mit dem Unterschiede dass dasselbe, in Wasser gebracht, langsam übelriechenden Wasserstoff entwickelt, während das mit Kohlensäure erhaltene das Wasser nicht zersetzt. Beim Glühen in reinem Sumpfgas wird das Magnesium kaum angegriffen, beim Glühen in Benzol werden die Feilspähne sehr spröde und schwarz und zersetzen dann das Wasser. Beim Auflösen in verdünnter Salzsäure schied sich Kohle ab.

7. *Verhalten von Magnesium gegen schweflige Säure.* Wird reine trockne schweflige Säure über rothglühendes Magnesium geleitet, so tritt Verbrennung unter lebhafter Lichterscheinung ein. Im kälteren Theil der Röhre condensirte sich Schwefel. 3 Grm. Magnesiumfeile nahmen hierbei um 1,86 Grm. an Gewicht zu. Das Product gab, mit Salpetersäure behandelt, salpetrige Dämpfe. Die entstandene Lösung enthielt Schwefelsäure.

Ueber die Basicität der Weinsäure.

Von W. H. Perkin.

(Chem. Soc. J. 5, 138.)

1. *Einwikung von Chlorbenzoyl auf Weinsäure- und Traubensäure-Aether.* Chlorbenzoyl wirkt auf Weinsäure-Aether in der Kälte nicht ein, aber beim Erhitzen entwickelt sich viel Salzsäure. Ein Gemisch gleicher Mol. beider Körper wurde 2—3 Stunden im Wasserbade erhitzt und dann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron wiederholt geschüttelt. Es schied sich ein sehr zähes Oel ab, welches mit Wasser gewaschen und darauf in Aether gelöst wurde. Die ätherische Lösung wurde mit trocknem kohlensauren Natron geschüttelt, um Wasser und etwaige Säure zu entfernen, dann filtrirt und verdunstet. Es blieb ein zähes, aber durchsichtiges Oel von der Zusammensetzung $2(\text{C}_2\text{H}_5),\text{C}_4\text{H}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}_6$ zurück. Nach 2—3 wöchentlichem Stehen, besonders unter Wasser, hatte sich dieses Oel fast vollständig in eine aus farblosen Prismen bestehende Krystallmasse verwandelt, die stark gepresst wie weisses Wachs aussah, beim Erhitzen leicht schmolz und zu einer strahlig krystallinischen Masse wieder erstarrte.

Es ist dieses dieselbe Verbindung, wie das Oel, nur in einem reineren Zustande. — Der reine *Benzoylweinsäure-Aether* schmilzt bei 64° und erstarrt erst nach längerer Zeit wieder, wird aber eine Spur der festen Substanz in die Flüssigkeit gebracht, so tritt das Erstarren sofort unter beträchtlicher Temperaturerhöhung ein. Er krystallisirt in durchsichtigen Prismen, die in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss, in siedendem Wasser etwas löslich sind. Die heisse wässrige Lösung wird beim Erkalten milchig, scheidet zuerst ölige Tropfen, dann schöne aber kleine Prismen ab. Bei hoher Temperatur destillirt er unter Zersetzung. Wässriges Kali scheint nicht darauf einzuwirken, Natrium verbindet sich damit unter Wasserstoffentwicklung. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° bilden sich, wie es scheint, Benzoësäure, Tartramid, Benzotartramid und Alkohol.

Versuche, ein zweites Wasserstoffatom durch Benzoyl zu ersetzen, ergaben nicht das gewünschte Resultat. — Auf Traubensäure-Aether wirkt Chlorbenzoyl in derselben Weise ein. Der *Benzoyltraubensäure-Aether* ist isomerisch aber nicht identisch mit der eben beschriebenen Substanz. Er schmilzt bei 57° und krystallisirt nicht so leicht.

Der Benzoylweinsäure-Aether wird durch alkoholisches Kali leicht zersetzt. Bei Anwendung von überschüssigem Kali entstehen Benzoësäure und Weinsäure. Erwärmt man aber eine verdünnte alkoholische Lösung des Aethers mit weniger Kalilösung, als zur Zersetzung erforderlich ist, versetzt darauf mit Wasser, filtrirt, säuert mit Salzsäure an, filtrirt abermals und verdunstet im Vacuum, so scheiden sich nach einigen Tagen hübsche Krystallbüschel von *Aethylbenzoylweinsäure* $H, \Theta_2H_5, \Theta_4H_3(\Theta_7H_5\Theta)\Theta_6$ ab, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind und aus den letzteren Flüssigkeiten sich beim Verdunsten in fächerartigen Krystallen abscheiden. Die wässrige Lösung röthet Lackmuspapier und wird von Kali leicht zersetzt. Die Salze scheinen sehr unbeständig zu sein. Die Mutterlaugen von dieser Säure enthalten ansehnliche Quantitäten von Dessaigne's Benzoylweinsäure.

2. *Einwirkung von Succinylchlorid auf Weinsäure-Aether.* 2 Mol. des Aethers wurden mit 1 Mol. Succinylchlorid im Wasserbade erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung aufhörte und das Product, nach häufigem Schütteln mit Wasser, in derselben Weise wie der Benzoylweinsäure-Aether gereinigt. Die Analyse ergab für diese Verbindung, die der Verf. *Succinylweinsäure-Aether* nennt, die Formel $\Theta_{20}H_{30}\Theta_{14}$, das sind 2 Mol. Weinsäure-Aether, die durch Ersetzung von 2 Wasserstoffatomen durch das zweiatomige Succinyl $\Theta_4H_4\Theta_2$ zusammengehalten werden. Es ist ein auserordentlich dickes, gewöhnlich hellgelb gefärbtes Oel, löslich in Alkohol und Aether in jedem Verhältnis, nicht unzersetzt destillirbar und wird durch alkoholisches Kali zersetzt.

3. *Einwirkung von Chloracetyl auf Benzoylweinsäure-Aether.* Nahezu gleiche Moleküle beider Körper wurden 3—4 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 140—150° erhitzt und das ölige Product wie der Benzoylweinsäure-Aether gereinigt und entwässert. Die Ana-

lyse ergab die Formel des *Acetyl-Benzoylweinsäure-Aethers* $C_{17}H_{20}O_8 = (C_2H_5)_2, C_4H_2(C_7H_5O)(C_2H_3O)O_6$. Es ist ein ausserordentlich dickes farbloses Oel, schwerer als Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und wird durch Erhitzen mit alkoholischem Kali vollständig zersetzt in Alkohol, Essigsäure, Benzoësäure und Weinsäure.

4. *Einwirkung von Chloracetyl auf Weinsäure-Aether.* Werden gleiche Molecüle beider Verbindungen angewandt, so entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur *Acetylweinsäure-Aether* $(C_2H_5)_2, C_4H_3(C_2H_3O)O_6$, der in derselben Weise wie die vorher beschriebenen Aether gereinigt werden kann. Er ist ein farbloses, nicht unzersetzt destillirbares Oel, schwerer als Wasser und etwas löslich darin. Aus der wässrigen Lösung wird er durch Salzlösungen gefällt. Er ist vollständig neutral und besitzt einen etwas bitteren Geschmack. Kochendes wässriges Ammoniak zersetzt ihn, beim Verdunsten der Lösung bleibt ein gelblicher, bitter und brennend schmeckender Syrup. Beim Erhitzen mit Chlorbenzoyl bildet sich unter Salzsäureentwicklung ein dickes farbloses Oel, wahrscheinlich *Benzoylacetylweinsäure-Aether.* Natrium verbindet sich mit dem Aether unter Wasserstoffentwicklung zu einer durchsichtigen, gummiähnlichen Substanz.

Bei Anwendung von 2 Mol. Chloracetyl entsteht *Diacetylweinsäure-Aether*[1]), auf welchen Natrium nicht einwirkt.

Der *Traubensäure-Aether* liefert mit Chloracetyl ebenfalls zwei Aether, von denen der *Monoacetyläther*, der ein farbloses Oel ist, nicht genauer untersucht wurde. Der *Diacetyltraubensäure-Aether* schmilzt bei 50,5° und destillirt gegen 298° unter geringer Zersetzung. Er ist in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich und krystallisirt aus siedendem Wasser, worin er etwas leichter löslich ist, als der Diacetylweinsäure-Aether, in kleinen aus Nadeln bestehenden Büscheln, nach langem Stehen der Lösung zuweilen in kurzen, sehr glänzenden Prismen.

5. *Einwirkung von Chloracetyl auf Weinsäure.* Beim Erhitzen von trockner Weinsäure mit Chloracetyl entsteht *Diacetylweinsäure-Anhydrid*[2]). Trockne Traubensäure verhält sich ebenso. Das *Diacetyltraubensäure-Anhydrid* ist ebenfalls ein schön krystallinischer Körper, der der isomeren Verbindung sehr ähnlich ist und auch bei 126° schmilzt.

Das *Diacetylweinsäure-Anhydrid* zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und zersetzt sich mit warmem Wasser sofort unter Bildung von *Diacetylweinsäure*, die man beim Verdunsten der Lösung im Vacuum

---

1) Dieser Aether ist bereits von Wislicenus (Ann. Ch. Pharm. 129, 184) dargestellt und untersucht worden. Die Angaben des Verf.'s stimmen im Allgemeinen mit denen von Wislicenus überein. Den Schmelzpunct fand er bei 67° (63,5° nach W.), den Siedep. bei 294—298° (288,5° nach W.) F.

2) Auch diese Reaction ist bereits bekannt und die Angaben des Verf.'s stimmen auch hier im Wesentlichen mit denen von Pilz (diese Zeitschr. 1861, 717) überein, nur der Schmelzpunct wurde etwas niedriger, bei 126—127° gefunden, während Pilz 135° angiebt. F.

als eine sehr zerfliessliche, durchsichtige gummiartige Masse erhält. Alkalien spalten sie in der Wärme in Weinsäure und Essigsäure. Sie ist zweibasisch. Ihre Salze sind sehr leicht löslich und schwer rein zu erhalten. Das *Natriumsalz* ist fest, krystallinisch und sehr zerfliesslich. Das *neutrale Kaliumsalz* verhält sich ebenso. Das *saure Kaliumsalz* $HK,C_8H_8O_8$ ist ein leicht lösliches, aber nicht zerfliessliches krystallinisches Pulver, welches Lackmuspapier röthet und stark sauer schmeckt. Das *Calciumsalz* $CaC_8H_8O_8$ konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Die Lösung liess beim Verdunsten einen Syrup zurück, der zu einer undurchsichtigen, amorphen, zerfliesslichen Masse eintrocknete. Das *Baryumsalz* $BaC_8H_8O_8$ krystallisirt aus der zum Syrup verdunsteten Lösung in feinen Nadeln, die zuweilen einen halben Zoll lang sind. Es ist ausserordentlich löslich in Wasser und zerfliesslich. Das *Kupfersalz* $CuC_8H_8O_8$ ist blau, krystallinisch, sehr leicht löslich. Das *Silbersalz* $Ag_2C_8H_8O_8$ scheidet sich aus der concentrirten Lösung als ein voluminöses Magma von sehr kleinen seideartigen Nadeln ab, die sich aus Wasser, worin sie sehr leicht löslich sind, umkrystallisiren lassen. Das *Quecksilbersalz* ist ein gallertartiger, in Essigsäure löslicher Niederschlag.

Das Diacetyltraubensäure-Anhydrid giebt mit Wasser *Diacetyltraubensäure*, welche, so weit der Verf. sie untersucht hat, der Diacetylweinsäure gleicht, aber sich mit Kali in Essigsäure und Traubensäure spaltet.

6. *Einwirkung von Natrium auf Weinsäure-Aether.* Natrium wirkt auf Weinsäure-Aether nur langsam ein, weil derselbe zu zähflüssig ist. Löst man ihn aber in dem 5—6fachen Volumen wasserfreien Benzols auf, so verläuft die Reaction sehr rasch. Die Flüssigkeit wird sehr heiss und nimmt eine blassgelbe Farbe an. Entfernt man das überschüssige Natrium und verdunstet, so bleibt ein hell gelblichbrauner unkrystallinischer Rückstand, welcher durch Anziehung von Feuchtigkeit rasch klebrig wird und mit Wasser eine stark alkalische Lösung liefert. Als eine abgewogene Menge des Aethers angewandt und der Wasserstoff aufgefangen wurde, zeigte sich, dass die Reaction so lange rasch verläuft, bis nahezu ein Atom Wasserstoff entwickelt ist. Die Lösung bleibt so lange klar und das Natrium blank. Dann aber wird die Reaction viel langsamer und eine gelatinöse Substanz, die allmälig das Natrium umhüllt, verhindert sie schliesslich ganz. Das Hauptproduct ist demnach *Mononatrium-Weinsäure-Aether* und die gelatinöse Masse die *Dinatriumverbindung.* Beim Erhitzen des ersteren Productes mit Jodäthyl entsteht ein Oel, wahrscheinlich *Aethylweinsäure-Aether*.

Der Verf. entwickelt schliesslich seine Ansichten über die Constitution der Weinsäure, die indess keine neuen Gesichtspuncte enthalten, sondern mit der schon wiederholt ausgesprochenen Annahme übereinstimmen, dass die Weinsäure eine zweibasische aber vieratomige Säure sei und ausser den zwei durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatomen noch 2 alkoholische Wasserstoffatome enthalte.

Ueber die Constitution der Bernsteinsäure.

Von H. Wichelhaus.

Während man bisher die Bernsteinsäure nach ihrer Bildung aus Bicyanäthylen wohl allgemein als Bicarbäthylensäure $\begin{array}{l} CH_2.CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array}$ [1]) angesehen hat, ist nämlich von Claus (Ann. Ch. Pharm. 141, 49) versucht worden, dieselbe als Bicarbäthylidensäure $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH(CO.OH)_2 \end{array}$ hinzustellen.

Die Annahme, dass die von Hugo Müller (Ann. Ch. Pharm. 131, 350) aus Cyanpropionsäure dargestellte Säure mit Bernsteinsäure identisch sei, war zur Stütze dieser Ansicht ebenso nothwendig, als an sich willkührlich.

Ich kann nicht umhin, darauf hinzuweisen, dass diese Annahme durch die Eigenschaften der erwähnten Säure nicht gerechtfertigt wird. Die nach dem Verfahren von H. Müller aus dem Ulrich'schen Chlorpropionsäure-Aether dargestellte Säure schmilzt bei 130°, löst sich in 5,4 Theilen kalten Wassers und giebt als Natriumsalz keinen Niederschlag mit Eisenchlorid. Da nun die Bernsteinsäure erst bei 180° schmilzt und 23 Theile Wasser zur Auflösung bedarf, da ferner die Fällung des Eisenchlorids durch bernsteinsaure Alkalisalze eine characteristische Reaction ist, so darf man die beiden Säuren wohl nicht für identisch ansehen.

Als Hugo Müller, gleichzeitig mit Kolbe, jene schöne Reaction auffand, war nur *eine* Chlorpropionsäure bekannt; in der That aber existirt eine derselben isomere, aus Glycerinsäure darzustellende (Ann. Ch. Pharm. 135, 248) Säure, die das Chloratom fester gebunden enthält, bei der Behandlung mit Silberoxyd keine Milchsäure, sondern eine neue Säure $C_3H_4O_4$ erzeugt und der die Constitutions-Formel: $CH_2Cl — CH_2 — CO.OH$, zukommt. Ich nenne dieselbe β-Chlorpropionsäure, zum Unterschied von der α-Chlorpropionsäure $CH_3 — CHCl — CO.OH$, die sich auch durch directe Substitution aus Propionsäure darstellen lässt.

Aus dieser β-Säure erhält man nun in vollkommen analoger Weise durch Behandeln mit Cyankalium und nachheriges Kochen mit Kalilauge eine krystallisirte Säure vom Aussehen der Bernsteinsäure.[2]) Der Schmelzpunct derselben wurde zwischen 170 und 180° beobachtet, sie sublimirt genau wie Bernsteinsäure, in deutlich erkennbaren, isolirten, kleinen Nadeln, bedarf über 20 Theile Wasser zur Auflösung und giebt als Natrium-, wie als Kaliumsalz die characteristische Reaction

1) $C = 12$; $O = 16$.

2) Die Ausbeute ist in beiden Fällen äusserst gering. Das Vorhandensein beträchtlicher Mengen von kohlensauren Salzen in den Producten der Einwirkung von Kalilauge lässt mich vermuthen, dass die gebildeten Säuren selbst wieder durch das Kochen mit der letzteren theilweise zersetzt werden.

mit Eisenchlorid. Der entstehende Niederschlag ist gelatinös, in kalter Essigsäure wenig, in der Wärme leicht löslich.

Es scheint mir daher, dass die β-Chlorpropionsäure der Ausgangspunct für die Synthese der Bernsteinsäure ist und dass man diese letztere nach wie vor als Bicarbäthylensäure aufzufassen hat, welcher die Bicarbäthylidensäure als isomer an die Seite tritt.

Uebrigens ist nach einer Privatmittheilung Herr Dr. Müller selbst mit dem Gegenstande beschäftigt, so dass die Frage wohl bald völlig aufgeklärt werden wird.

Berlin, 19. April 1867.

Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern.

Von Alfred Siersch.

(Ann. Ch. Pharm. 142, 111.)

Erste Abtheilung.

Die Absicht des Verf.'s, den normalen Propylalkohol darzustellen durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Propionaldehyd, scheiterte zunächst daran, dass es dem Verf. nicht gelang, durch Destillation von propionsaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk Propionaldehyd zu erhalten. Die Propionsäure war aus Cyanäthyl dargestellt. Etwa 300 Grm. reinen propionsauren Kalks wurden mit der entsprechenden Menge ameisensauren Kalk innig gemischt, entwässert und in kleinen Portionen aus Glasretorten destillirt. Das Destillat wog 170 Grm. und bestand aus 2 Vol. einer wässrigen und 1 Vol. einer aufschwimmenden, ätherartigen, gelben, önantholartig riechenden Flüssigkeit. Es wurde wiederholt mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron behandelt, mit welchem sich ein Theil verband. Der nicht verbundene Theil betrug nach dem Entwässern über kohlensaurem Kali und Destilliren etwa 30 Grm. Der Siedepunct lag zwischen 40° und 102°, das meiste ging zwischen 96° und 99° über. Verf. theilt die Elementaranalysen der einzelnen Fractionen mit; keiner entspricht der Zusammensetzung des Propionaldehyds, die Zusammensetzung des zwischen 100° und 101° siedenden Antheils stimmt einigermassen mit der des Propions; reines Propion konnte Verf. nicht erhalten. Durch Behandlung des zwischen 96° und 101° siedenden Antheils mit Natriumamalgam wurde eine alkoholige, zwischen 90° und 100° siedende Substanz erhalten, und aus dieser ein Jodür, welches unter Zersetzung zwischen 105° und 140° destillirte.

Die mit saurem schwefligsaurem Natron verbundenen Producte wurden durch sehr vorsichtiges Neutralisiren mit Kalilauge abgeschie-

den, mit kohlensaurem Kali entwässert und destillirt. Das Destillat wog etwa 30 Grm., siedete zwischen 55° und 200°, das meiste etwa, 10 Grm., bei 136—140°. Der niedrigst siedende Theil zeigte aldehydartige Eigenschaften, aber nicht die Zusammensetzung des Propionaldehyds. Verf. hat die einzelnen Fractionen, deren Quantität theilweise geringer als 1 Grm. war, analysirt, selbstverständlich ohne brauchbares Resultat. Die Fraction 136—140° hatte annähernd die Zusammensetzung von Frankland's Diäthylaceton (diese Zeitschr. N. F. 2, 271), welches bei 137,5° siedet. Verf. hat deshalb daraus noch einen bei 137—139° siedenden Antheil abgeschieden; dessen Zusammensetzung weicht indessen mehr von der des Diäthylacetons ab, als diejenige der ganzen Fraction 136—140°.

Zurückweisung unberechtigter Ansprüche.

Von H. Kolbe.

Zu den unerquicklichsten Vorkommnissen in der chemischen Literatur gehören die häufigen Prioritätsansprüche, zumal wenn dieselben so unberechtigt sind, wie die Reclamationen, welche Weltzien S. 153 ff. dieser Zeitschrift gegen meine S. 50 daselbst über die chemische Constitution des Harnstoffs ausgesprochenen Ansichten erhoben hat. Ich möchte dieselben am liebsten mit Stillschweigen übergehen; da mir jedoch jetzt zum zweiten Male (s. Ann. der Chem., 126, 122) von Weltzien vorgehalten wird, dass ich seine Ideen unberücksichtigt gelassen habe, so sehe ich mich genöthigt, meiner Neigung Zwang anzulegen, und Weltzien's Ansprüche gebührend zurückzuweisen.

Weltzien beginnt (a. a. O.) mit folgenden Worten: Kolbe hebt in seiner Abhandlung über die chemische Constitution des Harnstoffs

1) *die Zweckmässigkeit der Formel:* $\left.\begin{matrix}C_2O_2.H_2N\\H_2\end{matrix}\right\}N$ *hervor, fasst*

2) *den Begriff eines Harnstoffs als einen Ammoniak auf, in welchem* 1 *At. Wasserstoff durch* 1 *At. Carbaminsäureradical ersetzt wäre* (soll wohl heissen: fasst den Harnstoff als ein Ammoniak auf, in welchem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Carbaminsäureradical ersetzt ist),

3) *das Biuret wäre ein Körper, in welchem* 2 *At. dieses Radicals* 2 *At. Wasserstoff substituirten* (soll wohl heissen: betrachtet das Biuret als einen Harnstoff, in welchem 2 At. jenes Radicals 2 At. Wasserstoff substituiren),

4) *das Kreatin wäre ebenfalls ein Harnstoff und*

5) *das Kreatinin ein Cyanamid.*

Gleich gegen den ersten dieser auch stylistisch mangelhaft hingestellten Sätze muss ich entschieden remonstriren. Herr Weltzien wird mir den Nachweis schuldig bleiben, dass und wo ich die Formel: $\left.\begin{matrix}C_2O_2.H_2N\\H_2\end{matrix}\right\}N$ als eine *zweckmässige* hervorgehoben habe. Zweckmässigkeitsformeln kenne und statuire ich überhaupt nicht. Eine chemische Formel obiger Art soll meines Erachtens dazu dienen, einem bestimmten Gedanken über die Zusammensetzungsweise der betreffenden Verbindung (d. h. über ihre näheren Bestandtheile und deren Funktionen in der Verbindung) einen präcisen symbolischen Ausdruck zu geben, und so die oft umständliche Darlegung der Gedanken durch Worte erleichtern.

Ich habe in der citirten kleinen Abhandlung S. 50 ausdrücklich bemerkt, die Formel: $\left.\begin{matrix}(C_2O_2)H_2N\\H_2\end{matrix}\right\}N$ soll den Gedanken symbolisch ausdrücken,

dass der Harnstoff ein Derivat des Ammoniaks sei, und zwar das Carbaminsäure-Radical an Stelle eines typischen Wasserstoffatoms enthalte.

Dies veranlasst Herrn Weltzien zu folgenden seltsamen Reclamationen. Er sagt S. 154: „Im Jahre 1855 *ertheilte* ich dem Harnstoff die *Formel*: $N\begin{cases}H\\H\\C_2H_2NO_2\end{cases}$ ff.; ferner: im Jahre 1856 *schrieb ich* die Quecksilberverbindungen des Harnstoffs mit folgenden *Formeln* ff.; in demselben Jahre *schrieb ich:*

Harnstoff.	Biuret.	Kreatin.	Kreatinin.
$N\begin{cases}C_2H_2NO_2\\H\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}C_2H_2NO_2\\C_2H_2NO_2\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}C_2H_2NO_2\\C_2H_2NO_2\\C_4H_5.\end{cases}$	$N\begin{cases}C_2H_2NO_2\\C_4H_5.\\C_2N\end{cases}$

ich *formulirte* demnach das Kreatin als einen Harnstoff und das Kreatinin als einen Cyanamid."

Herr Weltzien scheint immer noch auf dem Standpuncte der nun glücklich überwundenen Gerhardt'schen Typentheorie zu stehen und zu glauben, es seien die Aufgaben der Chemie mit dem blossen Formelschreiben, dem schablonenmässigen Formuliren und überhaupt mit Handhabung des mechanischen Apparats jener Theorie zu lösen, worauf so gut die Worte anwendbar sind: Mit Formeln lässt sich trefflich streiten, mit Formeln ein System bereiten, und wo uns die Gedanken fehlen, da helfen Formeln herrlich aus!

Herr Weltzien schreibt in drei Abhandlungen[1]) Harnstoffformeln, ohne ein einziges Mal bestimmt auszusprechen, was er unter Harnstoff versteht, und welche Gedanken diese Formeln ausdrücken sollen. Erst in der dritten Abhandlung S. 194 stellt er einen solchen Gedanken mit folgenden Worten auf Schrauben: „*Wäre die oben von mir aufgestellte Formel für das Kreatinin richtig, so müsste sich wohl dasselbe durch Einwirkung von Chlorcyan auf Aethylharnstoff darstellen lassen. Unter einem Harnstoff wäre demnach ein Ammoniummolecül zu verstehen, in welchem ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Uret ersetzt sind.*"

Wie unklar und bedeutungslos jene Argumentation ist, erhellt daraus, dass die von Weltzien für das Kreatinin aufgestellte Formel doch wohl nicht richtig ist, und dass das Kreatinin sich *nicht* aus Chlorcyan und Aethylharnstoff darstellen lässt, dass aber der Harnstoff darum doch ein Ammoniummolecül bleibt, in welchem Wasserstoff durch Uret ersetzt ist.

Was das nach der empirischen Formel: $C_2H_2NO_2$ zusammengesetzte Uret sei, darüber sagt Weltzien in jener Abhandlung nichts, er begnügt sich, dem Ding einen Namen gegeben zu haben. Erst mehrere Jahre später, (1860) in der Einleitung zu seiner systematischen Zusammenstellung der organischen Verbindungen S. XXI, bezeichnet er das Uret mit der Phrase: es sei das Ammoniummolecül der als Ammoniak geschriebenen Cyansäure.

Genau zu derselben Zeit machte ich in meiner Abhandlung „über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Körpern" (Ann. d. Chem. 113, 327) die gelegentliche Bemerkung, ich halte den Harnstoff nicht für ein Diamin, sondern für Monoamin, worin eines der primären drei Wasserstoffatome durch ein Ammonium substituirt sei im Sinne der Formel: $\left.\begin{matrix}[C_2O_2]''H_2N\\H_2\end{matrix}\right\}N$, und präcisirte diese Auffassung kurz darauf in meinem Lehrbuche der org. Chem. II, 213 mit folgenden Worten: „Als Harnstoffe sind diejenigen Monoamine zu betrachten, welche eins der drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch ein sekundäres Ammonium substituirt enthalten, welches Ammonium wiederum stets das zweiatomige Radical: C_2O_2 der Kohlensäure an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff besitzt."

---

1) Ann. Chem. 94, 166; 97, 31; 100, 191.

Fasse ich die Worte, „Das Uret ist das Ammoniummolecül der als Ammoniak geschriebenen Cyansäure“ richtig auf, so haben Weltzien und ich im Jahre 1860 gleichzeitig die Atomgruppe, welche Weltzien Uret nennt, als ein substituirtes Ammonium interpretirt, und es wird daher in Bezug hierauf keiner von uns eine Priorität besonders für sich in Anspruch nehmen können, was die Sache auch gar nicht werth ist.

Seite 50 dieser Zeitschrift habe ich mich ausführlich darüber verbreitet, dass ich den von Weltzien mit dem Namen Uret belegten Bestandtheil des Harnstoffs schon lange nicht mehr als ein substituirtes Ammonium betrachte, sondern für identisch mit dem Carbaminsäureradical halte, welches letztere als die ungesättigte Verbindung des zweiwerthigen Kohlensäureradicals mit 1 At. Amid aufzufassen ist. — Herr Weltzien behauptet nun S. 154, dass dieses Carbaminsäureradikal mit seinem Ammoniummolecül identisch sei, und scheint also auch hierfür die Priorität zu beanspruchen. Merkwürdiger Weise hat er in keiner seiner von dem Harnstoff handelnden Abhandlungen der Beziehungen seines Urets zu der Carbaminsäure mit einem Worte gedacht.

Herr Weltzien hat in gleicher Weise wiederholt das Biuret so geschrieben: $N\begin{cases}C_2H_2NO_2\\C_2H_2NO_2\\H\end{cases}$, aber *nie* gesagt, die hier zweimal vorkommende Gruppe: $C_2H_2NO_2$ sei das Radical der Carbaminsäure. Diesen Gedanken würde ich für mich, resp. für Dr. Volhard in Anspruch nehmen müssen, wenn ich überhaupt Prioritäts-Ansprüche erheben wollte.

Seite 53 dieser Zeitschrift habe ich bemerkt, das Kreatin halte ich für einen Harnstoff, *in welchem eins seiner typischen Wasserstoffatome durch das Radical des Sarkosins vertreten ist.*

Herr Weltzien nimmt auch hieran Anstoss. Mit Hinweglassung jener gesperrt geschriebenen Worte citirt derselbe Seite 153 sub 4 nur die ersten Worte des Satzes und bemerkt dazu, er habe schon 1856 das Kreatin als einen Harnstoff *formulirt*. Er ladet durch Verschweigen der Hauptsache den Schein auf mich, als habe ich ein Plagiat begangen.

Weltzien hat das Kreatin als einen Harnstoff *formulirt* und betrachtet, wenn ich seine *Formulirung* recht auffasse, das Kreatin als ein Ammoniak, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 2 Atome Uret und das dritte Wasserstoffatom durch Aethyl vertreten ist. Ich dagegen betrachte das Kreatin als substituirten Harnstoff ganz anderer Art, nämlich als ein Ammoniak, welches von den drei typischen Wasserstoffatomen nur zwei, und zwar das eine durch das mit dem Uret isomere Carbaminsäureradical, das andere durch das Sarkosinradical substituirt enthält. Wie man sieht, gehen unsere Ansichten über die Zusammensetzung des Kreatins weit aus einander. Offenbar hat Weltzien beim Niederschreiben seiner Reclamation gar nicht begriffen, worauf es hier eigentlich ankommt, und das Wesentliche vor dem Nebensächlichen übersehen. — Ganz so verhält es sich mit seiner Formulirung des Kreatinins und meiner ebenfalls verstümmelt wiedergegebenen Ansicht über die chemische Constitution desselben (S. 53).

Endlich scheint auch noch meine Bemerkung, dass ich eben Versuche anstellen lasse, die beiden typischen Wasserstoffatome des Harnstoffs durch Aethyl zu ersetzen, und dass ich durch Erhitzen von Harnstoff mit Jodäthyl zu keinem Resultat gekommen sei, Herrn Weltzien unangenehm berührt zu haben, weil ich ausdrücklich anzuführen versäumt habe, dass Weltzien schon im Jahre 1855 denselben erfolglosen Versuch gemacht hat. Augenscheinlich gereizt äussert er hierüber am Schluss seiner Reclamation (S. 154): „für mich liegt eine Beruhigung darin, dass es nicht meine Ungeschicklichkeit war, welche mich dasselbe Resultat erreichen liess, als ich 1855 die directe Aethylirung des Harnstoffs und 1856 die des Biurets versuchte.“

Ich bemerke dazu, dass weder Weltzien's beiden noch meine eignen

zahlreichen bis jetzt vergeblichen Versuche mich abhalten werden, den Gegenstand experimentell weiter zu verfolgen. Zur Beruhigung des Herrn Weltzien würde aber meines Erachtens beitragen, wenn er sich daran gewöhnte, nicht zu prätendiren, dass die Chemiker jedes Wort, das aus seiner Feder fliesst, ängstlich citiren.

Leipzig, den 11. April 1867.

Bestimmung der zusammengesetzten Aether durch Titriren. Von J. A. Wanklyn. Die Reinheit der zusammengesetzten Aether lässt sich in der Regel durch die Elementaranalyse nicht constatiren, weil eine Beimengung von selbst 10 Proc. des entsprechenden Alkohols nur eine geringe Differenz in der procentischen Zusammensetzung bewirkt. — Der Verf. wendet dazu ein einfaches Titrirverfahren an. Eine abgewogene Menge des Aethers wird mit einem Ueberschusse von ungefähr 6procentiger alkoholischer Kalilösung von bekanntem Gehalte digerirt und nach der vollständigen Zersetzung der Ueberschuss des Kali's mit titrirter 4proc. Schwefelsäure bestimmt. Der Verf. hat sich durch Versuche überzeugt, dass die Stärke einer solchen alkoholischen Kalilösung weder durch 14tägiges Aufbewahren in einer gut zugekorkten Flasche, noch durch kurzes Digeriren bei 100° verändert wird. Die Digestion des Aethers mit der abgemessenen Kalilösung wird in einer langhalsigen Flasche ausgeführt. In der Regel erfolgt die Zersetzung sehr leicht und rasch. Ist dieses nicht der Fall, so muss sie in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade vorgenommen werden. (Chem. Soc. J. 5, 170.)

Ueber die Analogien zwischen dem Refractionsäquivalente und dem specifischen Volumen. Von A. Schrauf. — Aus der bekannten, für den Brechungsexponenten geltenden Formel: $\mu^2 = 1 + DM + \frac{DN^2}{\lambda^2} = \mathfrak{R}^2 + \frac{\mathfrak{D}^2}{\lambda^2}$ sowie aus den früheren Entwicklungen über das Brechungsvermögen folgt nach Elimination der Dispersion der Ausdruck $M = \frac{\mathfrak{R}^2 + 1}{D} = VXv$, in welchen V das Volumen der Masseneinheit, Xv die Function der verzögernden Kraft ist. Im Früheren hat der Verf. dargelegt, dass das Volumen hier angesehen als ein Ausdruck für die moleculare Anordnung und durch Zahl und Grösse der Atome GZ als optische Atomzahl bezeichnet werden kann. Die Formel lässt jedoch vermuthen, dass dennoch Relationen vorhanden sein werden, und es wäre aus ihr zu folgern: $\mathfrak{M} = PM = PVX = \frac{P}{D}X =$ (spec. Vol.) Xv, in welchem der Ausdruck D für die verzögernde Kraft (nach frühern Angaben für alle Grundstoffe gleich) vernachlässigt werden dürfte. Die durch 2. angegebene Identität von Refractionsäquivalent und spec. Vol. ist jedoch theoretisch unmöglich, da dies zu Gleichung $\mathfrak{R}^2 - 1 = Xv - 1$ führen würde. Trotz dieser Einwendung treten dennoch sowohl bei den Grundstoffen als auch bei den organischen Reihen Analogien zwischen specifischem Volumen und dem Refractionsäquivalent auf, wie sie hier hervorgehoben werden sollen.

Zu bemerken ist, dass die Zahlen für das Refractionsäquivalent $\mathfrak{M}$ durchweg auf die Dichte der Luft als Einheit bezogen sind, während dieselbe nur für das Volumen der Grundstoffe, für die Rechnung des Volumens der organischen Reihen hingegen das Wasser als Einheit gesetzt wird.

Die Grundstoffe haben entweder ein gleiches oder multiples Volumen von der Zahl 7,22.

	Dg.	(Sp. V.)		𝔐	(𝔐)
H = 1	0,069	14,44	(2)	4050	(1)
Θ = 16	1,108	14,44	(2)	7824	(2)
N = 14	0,969	14,44	(2)	8428	(2)
S = 32	773.2,06	$\frac{20.03}{1000}$	(3)	64542	(16)
P = 31,5	773.1,82	$\frac{21.90}{1000}$	(3)	75547	(19)

Während die Volumina der gasförmigen Stoffe gleich sind, zeigen sich die Refractionsäquivalente, wenn man die offenbaren Fehler bedenkt, in dem Verhältniss 1 : 2 : 2. Auffallend ist bei Berechnung des Volumens der festen Stoffe *Schwefel* und *Phosphor*, dass bei Annahme der Luft als Einheit der Dichte das spec. Vol. als ein nahes Vielfaches der Zahl 7,22 auftritt, jedoch mit dem Factor 1000, einem Factor, welcher auch bei den nachfolgenden Permutationen eine Rolle zu spielen scheint. Die Refractionsäquivalente von Schwefel und Phosphor sind ebenfalls Vielfache der Zahl für Wasserstoff.

Bei festen Stoffen lässt sich ja voraussichtlich nur dann eine gewisse Gesetzmässigkeit erkennen, wenn die Bildung eine nahezu gleiche ist, und diese Bedingung wird vollkommen nur bei organischen Reihen erfüllt. Es hat daher auch dieselben bereits Kopp benutzt, um an denselben die für das spec. Vol. geltenden Gesetze aus zahlreichen Beobachtungen abzuleiten. Die Beobachtungen beziehen sich auf die Dichte des Wassers, gelten aber nicht für 0°, sondern für den entsprechenden Siedepunct.

	Refr.-Aequiv.	Sp. Vol.		Refr.-Aequiv.	Sp. Vol.
Methylalkohlol	0,0387	40,8	Aldehyd	0,0545	56,0
Aethylalkohol	0,0617	61,8	Buttersäure	0,1093	107,8
Amylalkohol	0,1307	128,8	Aceton	0,0774	77,3
Aethyläther	0,1075	106,4	Capronsäure	0,1568	148,7
Propionsäure	0,0855	85,4	Valeral	0,1248	120,3
Valeriansäure	0,1333	131,2	Valerians. Amyl	0,2494	244,1
Oenanthylsäure	0,1810	173,6	Anhydr. Essigs.	0,1101	110,1
Essigsaures Aethyl	0,1077	107,5	Kohlens. Aethyl	0,1382	138,8
Valerians. Aethyl	0,1787	173,5			

Die beiden Zahlenreihen, gefunden auf zwei verschiedenen Wegen, getrennt durch Zeit und Ort, zeigen eine so auffallende Uebereinstimmung, dass man versucht wird, dieselbe als zufällig hinzustellen. Man könnte wieder auf den schon früher erwähnten Fall zurückgreifen, dass $\frac{\mu^2 - 1}{D} = (\mu^2 - 1)\,V$ ist und dass für $\mu = 1,4$ der Ausdruck $(\mu^2 - 1)$ der Einheit nahe kommt. Allein dieser Einwendung steht die Thatsache gegenüber, dass die Gleichung im vorliegenden Falle nicht aufstellbar ist, da auf beiden Seiten nicht die gleiche Einheit der Dichte benutzt ist. Der Nenner von $(\mu^2 - 1)$ ist für das Refractionsäquivalent 773 . Df; während das spec. Vol. der reciproke Werth von Df direct ist.

Wie früher bei S und P tritt auch hier der Factor 1000 auf, welcher die Werthe 𝔐 und spec. Vol. gleich machen würde. Diese aufgezählten Analogien vermag nur das vom Verf. aufgestellte Refractionsäquivalent darzubieten und der Verf. betrachtet dieselben als Stütze seiner Ansicht, gegenüber der sogenannten Biot'schen Formel. Die gesetzmässigen Beziehungen zwischen 𝔐 und V ziehen sich durch das ganze Gebiet der organischen Reihen, und die auftretenden Condensationen treffen Volumen und Refraction gleichmässig, jedoch bekanntlich im reciproken Verhältniss.

Geht man nämlich die physikalischen Werthe der höheren kohlenstoffreicheren Reihen durch, so erkennt man bald, dass dieselben nicht von denselben Werthen der Grundstoffe, wie etwa die niederen Reihen, abgeleitet

werden können, sondern zu ihrer Erklärung Modificationen der Elemente vorausgesetzt werden müssten. Alle Theoretiker auf dem Gebiete des spec. Volums haben dies zugegeben und der Verf. nach dem damaligen Stande der Kenntniss der Beobachtungen möglichst genau für die optischen Werthe bewiesen. Auf letzterem Gebiete ist er wohl durch Vervollständigung des Beobachtungsmaterials zu besser gegliederten und genau mit den Beobachtungen stimmenden Formeln gelangt, hat die Theorie der Condensationen aber bestätigt gefunden.

Die optischen Werthe, sowohl Refraction als auch Dispersion der niederen ϴHϴ-haltigen organischen Reihen, namentlich der in früherer Tabelle angegebenen Stoffe berechnen sich mit Annahme der Condensation $^4/_4$ für ϴ, in der Modification Diamant aus:

	Refr.-Aeq.	Disp.-Aeq.
$ϴ^3/_4$	= 0,0153	= 1,7
H_2	= 0,0081	= 0,25
ϴ	= 0,0085	= 1,25

Führt man eine Zusammenstellung von Beobachtung und Rechnung für einige der angegebenen Stoffe an, so ersieht man deutlich die Uebereinstimmung:

	Beobachtet.		Berechnet.	
	𝔐 =	𝔑 =	𝔐 =	𝔑 =
Propionsäure	0,0859	8,325	0,0872	8,5
Buttersäure	0,1093	10,32	0,1106	10.5
Oenanthylsäure	0,1810	16,360	0,1808	16,5
Aethylalkohol	0,0617	5,4	0,0634	5,5
Amylalkohol	0,1331	11,2	0,1336	11,5
Valeral	0,1248	11,12	0,1255	11,25
Valeriansaures Amyl	0,2494	21,9	0,251	22,5
Essigsäureanhydrid	0,1101	11,2	0,1110	11,5

Es wäre nun, in Folge der in früherer Tabelle bewiesenen Analogie zwischen 𝔐 und spec. Vol., auch möglich, mit denselben Werthen der Grundstoffe auch das spec. Vol. zu berechnen. Hiervon wurde abgestanden und da nach Früherem auch im festen Grundstoffe Vielfache von 7,22 sind, ein analoges Vorgehen beobachtet. Es ward gesetzt:

spec. Vol. $ϴ^3/_4$ = 1 (14.44) = 14.44
ϴ = $^3/_4$ (14.44) = 10,83
H_2 = $^1/_2$ (14.44) = 7,22

Vergleicht man die mit Zugrundelegung dieser Zahlen erhaltenen Werthe mit der Beobachtung, so ist die Uebereinstimmung vollkommen. Es ist das spec. Vol. von:

		Beob.	Ber.			Beob.	Ber.
Methylalkohol	V =	40,8 =	39,71	Aceton	V =	77,3 =	76,01
Aethylalkohol		61,8	61,37	Capronsäure		148,7	151,62
Amylalkohol		128,8	126,35	Valeral		120,3	119,33
Propionsäure		85,4	86,64	Valeriansaures Amyl		244,1	238,26
Valeriansäure		131,2	129,96	Essigsäure-anhydrid		110,1	111,91
Oenanthylsäure		173,6	173,28				

Die hier angenommenen Werthe der Grundstoffe unterscheiden sich wesentlich von den bisher gebrauchten. Kopp hat bekanntlich für ϴ = 11,0, H_2 = 11,0, ϴ im Radical = 12,2, ϴ ausserhalb des Radicals 7,8 gesetzt. Loschmidt hat in seiner wichtigen Untersuchung über die Grösse der Luftmolecüle ϴ = 11, ϴ = 11, H = 7 und im Radical Phenyl für $ϴ_6H_5$ statt 84 den Werth 72 angenommen.

Geht man von den niederen Reihen zu den höheren kohlenstoffreicheren Verbindungen über, so ergiebt sich die Nothwendigkeit Condensationen anzunehmen. Wie der Verf. schon nachgewiesen, steigt auch mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt der optische Werth der freien, nicht an ϴ oder H_2

gebundenen Θ. Im reciproken Verhältniss hiermit nimmt das spec. Vol. ab. Man kann daher folgende Uebersicht aufstellen:

	Spec. Vol.	Refract.-Aequiv.	Dispers.-Aequiv.
Θ	= 10,83	= 0,0085	= 1,25
H_2	7,22	0,0081	0,25
$\Theta^{1/2}$	21,66	0,0102	1,20
$\Theta^{3/4}$	14,44	0,0153	1,75
Θ_1	10,83	0,0204	2,35
$\Theta^{5/4}$	9,02	0,0250	4,50
$\Theta^{6/4}$	7,22	0,0300	9,00
$\Theta^{7/4}$	6,31	0,0350	13,50

Geht man mit Zugrundelegung solcher Werthe an die Untersuchung der höheren Reihen, so kann man empirische Constitutionsformeln aufstellen, welche zugleich das chemische Affinitätsverhalten und die Derivation der einzelnen Verbindungen möglichst darstellt.[1])

Nach des Verf. vielfachen Versuchen hält er nachstehende optische Constitutionsformeln für die dem gegenwärtigen Beobachtungsmaterial sich am meisten anschliessenden, und zwar für Homologen der Reihe des:

Benzol	$= [3\Theta^{3/4}H_2 + \Theta_2^{4/4} + \Theta^{5/4}]$
Phenol	$= [3\Theta^{3/4}H_2 + \Theta^{3/4}\Theta + \Theta_2^{5/4}]$
Benzylalkohol	$= [3\Theta^{3/4}H_2 + H_2\Theta + \mathrm{C}_2^{4/4} + \mathrm{C}_2^{5/4}]$
Benzoilaldehyd	$= [3\Theta^{3/4}H_2 + \mathrm{C}^{3/4}\Theta + \mathrm{C}_2^{4/4} + \mathrm{C}_2^{6/4}]$
Benzoësäure	$- [2\Theta^{3/4}H_2 + H_2\Theta + \mathrm{C}^{3/4}\Theta + \mathrm{C}_2^{4/4} + \mathrm{C}_2^{5/4}]$
Nelkensäure	$= [5\Theta^{3/4}H_2 + H_2\Theta + \mathrm{C}^{3/4}\Theta + \mathrm{C}_2^{5/4}]$
Salicyligesäure	$= [3\Theta^{3/4}H_2 + 2\Theta^{3/4}\Theta + \mathrm{C}_2^{6/4}]$
Salicylsäure	$= [2\mathrm{C}^{3/4}H_2 + H_2\Theta + 2\Theta^{3/4}\Theta + \Theta_2^{4/4} + \Theta^{7/4}]$
Zimmtsäure	$= [3\Theta^{3/4}H_2 + H_2\Theta + \mathrm{C}^{3/4}\Theta + \Theta_2^{3/4} + \Theta_2^{4/4} + \mathrm{C}^{7/4}]$

Aus dieser Uebersicht lassen sich durch n-malige Hinzufügung des Werthes des Increments $[\Theta^{3/4}H_2]$ sowohl die homologen Glieder der Reihe als auch die Aethylverbindungen darstellen. Das Schema zeigt zugleich an, wie durch die chemische Wanderung der Θ- und H_2-Atome die Condensation von Θ bedingt ist und giebt hierdurch eine Erklärung der vom Verf. Allomerien genannten Modificationen.

Vergleicht man zuerst die Rechnung der optischen Werthe des Refractionsäquivalents 𝔐 und des Dispersionsäquivalents 𝔑 mit den Beobachtungen, so ist die erzielte Uebereinstimmung eine genügende und wie auch viele Versuche lehrten die am meisten genäherte.

		Beob. 𝔐.	Beob. 𝔑.	Ber. 𝔐.	Ber. 𝔑.
Benzol	C_6H_6	0,1334	15,5	0,1360	15,0
Cymol	$\mathrm{C}_{10}H_{14}$	0,2266	23,2	0,2296	23,0
Phenylsäure	$\mathrm{C}_6H_6\Theta$	0,1470	18,8	0,1491	18,5
Cresyligesäure	$\mathrm{C}_7H_3\Theta$	0,1725	20,5	0,1740	21,1
Benzoilaldehyd	$\mathrm{C}_7H_6\Theta$	0,1672	23,5	0,1648	22,5
Benzoës. Aethyl	$\mathrm{C}_9H_{10}\Theta_2$	0,2198	27,1	0,2248	26,0
Nelkensäure	$\mathrm{C}_{10}H_{12}\Theta_2$	0,2552	32,6	0,2574	32,5
Salicyligesäure	$\mathrm{C}_7H_6\Theta_2$	0,1774	31,1	0,1778	30,6
Methylsalicylsäure	$\mathrm{C}_8H_8\Theta_3$	0,2084	31,0	0,2012	31,5

Die Uebereinstimmung zwischen der Rechnung und Beobachtung ist wohl eine nahe, allein, das würde keine unbedingte Bestätigung von empirischen Formeln sein. Ein wirklicher Werth wird denselben dadurch verliehen, dass sie es auch möglich machen, die Beobachtungen des spec. Vol. an diesen Reihen genau darzustellen. Es ist hier wohl nochmals zu erwähnen, dass die Werthe der Condensationen von Θ für 𝔐 und spec. Vol. im

1) Vergl. des Verf. optische Studien. Theil 2.

einfachen reciproken Verhältniss stehen. Berechnet man also für die obigen Stoffe die spec. Vol. und vergleicht diese Rechnungswerthe sowohl mit den Beobachtungen von Kopp und Rechnungen von Kopp und Loschmidt, so ist der mittlere Fehler für die obigen Constitutionsformeln der bedeutend geringere.

	Beobachtet.	Berechnet. Schrauf	Kopp	Loschmidt
Benzol	96,0— 99,7	95,6	99	93
Cymol	183,5—185,2	182,3	187	177
Phenol	103,6—104	104,6	106,8	104
Benzylalkohol	123,7	122,6	128,8	125
Bittermandelöl	118,4	119,1	122,2	118
Cuminol	184,5—186,8	184,1	187	175
Benzoësäure	126,9	126,3	130	129
Benzoësaures Methyl	148,5—150,3	148,6	152	150
Methylsalicylsäure	156,2—157	161,5	159,8	161
Zimmtsaures Aethyl	211,3	208,5	207	206
	$\Sigma(+\Delta)$	+ 6,4	+ 24,4	+ 8,4
	$\Sigma(-\Delta)$	—12,1	— 4,3	—28,9
	$\frac{\Sigma\Delta}{n}$	± 1,85	2,87	3,73

Die Unterschiede der Rechnung von der Beobachtung sprechen für des Verf. Verfahren namentlich dadurch, dass die positiven und negativen Fehler nahe gleich sind und keine Abweichung nach einer bestimmten Richtung erkennbar ist. (Akad. z. Wien. 54, 344 [1866].)

Chemische Untersuchung einiger ostindischer Fettarten. Von Dr. A. C. Oudemans jun. – Die untersuchten Fettsorten brachte de Vry aus Java mit. Der Verf. suchte zunächst das Verhältniss der ölsauren zu den anderen Glyceriden zu bestimmen, verseifte dazu etwa 10 Grm. des Fettes mit Kali, zerstörte die Kaliseife durch verdünnte Schwefelsäure, wusch die fetten Säuren mit Wasser und trocknete sie schliesslich im Wasserbade unter Zusatz eines Ueberschusses von kohlensaurem Natron. Dem Rückstande wurden durch Alkohol in der Siedhitze die fetten Säuren entzogen und aus der Lösung durch Bleiacetat gefällt. Nachdem diese Bleisalze im Exsiccator getrocknet waren, wurden sie mit Aether behandelt und dadurch das ölsaure Blei in Lösung gebracht. Durch Eindampfen des ätherischen Auszuges und Wiegen wurde die Menge der Oelsäure bestimmt. Die fetten Säuren trennte der Verf. nach der Methode von Heintz. Die Mutterlauge, von der die fetten Säuren auskrystallisirt waren, wurde einer anhaltendenden Destillation mit Wasser unterworfen; dadurch wollte der Verf. etwa vorhandene Laurinsäure, Caprinsäure u. s. w. gewinnen.

Oel von Canarium commune ist bei mittlerer Temperatur fest und gelblich. Es enthält die Glyceride der Oelsäure, Stearinsäure und Myristinsäure und zwar etwa 5 Proc. Triolëin auf 94 Proc. Tristearin und Trimyristin. — *Fangkallak-Fett*, das aus den Früchten von Cylicodaphne sebifera stammt, wird nach van Gorkom auf Java zur Kerzenfabrikation benutzt. Der Verf. bestätigte durch seine Untersuchungen die Angaben von Blume, wonach ausser Elaïn nur Laurin in dem Fette vorkommt und zwar letzteres bis zu 85 Prc. — *Finkawangfett* (vegetable fallow) stammt aus den Früchten mehrerer Species der Gattung Hopea und ist ein ziemlich wichtiger Handelsartikel. Es besteht aus 21 Proc. Trioleïn und 79 Proc. Tristearin, wahrscheinlich mit Spuren von Tripalmitin. — *Das Fett aus den Kernen der Früchte von Nephelium lappaceum* besteht zum grössten Theil aus dem Glyceride der Arachinsäure und daneben enthält es nur ein wenig Trioleïn. — *Das Oel aus den Früchten von Persea gratissima* enthält 70,9 Proc. Trioleïn und 21,9 Proc. Tripalmitin. (J. pr. Chem. 99, 407.)

Ueber die bei der Darstellung der benzolschwefligen Säure und ihrer Homologen entstehenden Nebenproducte.

Von Robert Otto.

In der Absicht, einen eigenthümlichen *aceton*artigen Körper darzustellen, liess Kalle (Ann. Ch. Pharm. 115, 354 und 119, 153) auf *Sulfobenzolchlorür Zinkäthyl* einwirken; gegen die Voraussetzung reagirten beide aber in ganz anderer Weise auf einander:

$$\underset{\text{Sulfobenzolchlorür}}{2C_6H_5ClSO_2} + (C_2H_5)_2Zn \textit{ sollten } \text{geben } \underset{\text{Aceton}}{\left.\begin{matrix}2C_6H_5SO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}} + ZnCl_2 \text{ [1]}$$

$$\text{„} \quad \text{„} \quad \textit{gaben } \underset{\text{benzolschwefligs. Zink}}{C_{12}H_{10}ZnS_2O_4} + 2C_2H_5Cl$$

Später wurde von mir bekanntlich zuerst die *benzolschweflige Säure*, dann aber auch eine Anzahl mit dieser homologen Säuren durch Einwirkung von *Natriumamalgam* auf die ätherische Lösung der *Chlorüre der Sulfobenzolsäure* und ihrer Homologen dargestellt (diese Zeitschr. N. F. 3, 144). Schon bei Darstellung der *benzolschwefligen Säure* beobachtete ich das Entstehen eines eigenthümlichen, in Wasser und Säuren unlöslichen, süsslich riechenden Körpers, welcher mir mit einem von Kalle bei der Reaction von *Zinkäthyl* auf *Sulfobenzolchlorür* beobachteten Nebenproducte identisch zu sein schien. Durch eine von Kalle selbst vorgenommene Vergleichung beider Präparate hat sich dieses bestätigt.[2])

Kalle erhielt dieses Nebenproduct nur in sehr geringer Menge und sprach die Vermuthung aus, dass es vielleicht die von ihm gesuchte *acetonartige* Verbindung sein möchte. Seine Zusammensetzung ist jedoch eine andere und wird durch die empirische Formel $C_8H_8SO_2$ ausgedrückt. Ich fasse es als ein *Sulfophenylenäthylen* $= \left.\begin{matrix}C_6H_4''SO_2\\C_2''H_4\end{matrix}\right\}$ auf. Das bei der Darstellung der *toluolschwefligen Säure* entstehende Nebenproduct ist mit diesem homolog; es ist *Sulfotoluylenäthylen* $= \left.\begin{matrix}C_7H_6''SO_2\\C_2''H_4\end{matrix}\right\}$.

Sulfophenylenäthylen. Das bei der Darstellung der *benzol-*

1) $C = 12$; $O = 16$; $S = 32$.

2) Herr Prof. Kolbe, welchem ich eine Probe dieses Körpers zugehen liess, hatte die grosse Güte, sich an Herrn Dr. Kalle zu wenden und diesen um eine Vergleichung dieser Präparate zu bitten. Dieser schrieb: „Das Oel von Otto habe ich möglichst genau (nach Geruch u. s. w.) untersucht und glaube mit Sicherheit behaupten zu können, dass es dem von mir erhaltenen Nebenproducte genau entspricht. Der Geruch ist so characteristisch, dass er nicht leicht mit etwas Anderem zu verwechseln ist."

schwefligen Säure resultirende Gemisch von *NaCl* und *benzolschwefligsaurem Natrium* wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt; neben der freien *benzolschwefligen Säure* scheidet sich das *Sulfophenylenäthylen* aus und kann sowohl mechanisch, als auch durch kohlensaures Natrium, worin es unlöslich, von der beigemengten Säure getrennt werden. Es bildet, wenn rein, ein schwach gelbliches Oel, von eigenthümlichen süsslichen Geruche, schwerer als Wasser, darin unlöslich, mischbar in jedem Verhältnisse mit Alkohol, Aether, Benzol. In heissem Wasser ist es etwas löslich, die Lösung wird beim Erkalten eine Zeit lang milchig trübe. Für sich erhitzt, zersetzt es sich, unter Bildung von Kohle, eines rettigartig riechenden Destillates und SO_2. Mit saurem schwefligsaurem Alkali geht es keine Verbindung ein. In Nordhäuser Schwefelsäure löst es sich, beim Erwärmen zu einer prächtig blauen Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder farblos wird. Bei Neutralisation mit Baryumcarbonat geht ein organisches Ba-Salz in Lösung.

Einwirkung von Wasserstoff. — Ich vermuthete die Zersetzung des *Sulfophenylenäthylen* durch nascirenden Wasserstoff im Sinne folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4SO_2 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} + 6H \textit{ sollten geben } \underset{\text{Aethylphenylsulfür}}{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S} + 2H_2O.$$

Sie findet aber in folgender Weise statt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4SO_2 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} + 6H \text{ gaben } \underset{\text{Phenylsulfhydrat}}{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S} + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O + H_2O.$$

Man bringt das Sulfophenylenäthylen mit einer Mischung aus Zink und Schwefelsäure zusammen, destillirt nach einiger Zeit; mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich *Alkohol* und *Phenylsulfhydrat*.

Das *Alkohol* wurde als *Essigsäure* nachgewiesen.

Das *Phenylsulfhydrat* ist identisch mit dem von Vogt durch Einwirkung von H aus *Sulfobenzolchlorür* dargestellten, von ihm *Benzylsulfhydrat* genannten Producte. Zwischen den Siedepuncten fand allerdings eine kleine Differenz statt (das von mir erhaltene siedete bei 170—173°, das von Vogt dargestellte bei „nahezu 165°"), aber in Rücksicht auf die sonstige völlige Uebereinstimmung kann an der Identität nicht gezweifelt werden. Mit Bleilösung gab dasselbe einen gelben $\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ Pb \end{matrix}\right\} S_2$ zusammengesetzten Niederschlag; durch Einwirkung von Salpetersäure wurde *Phenylbisulfür* nach folgender Gleichung erhalten: $2\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S + O = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} S_2 + H_2O$, als ein in kleinen Nadeln anschiessender, in Wasser unlöslicher, in Aether und Alkohol leicht löslicher bei 60—61° schmelzender Körper, welcher durch nascirenden Wasserstoff wieder *Phenylsulfhydrat* giebt. Vogt empfiehlt zur Oxydation Säure von 1,2 spec. Gewicht, ich fand, dass

diese zu concentrirt sei und dadurch weiter gehende Zersetzungsproducte erhalten wurden und empfehle eine schwächere Säure von 1,11 spec. Gewicht.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure. Rauchende Salpetersäure wirkt sehr energisch auf *Sulfophenylenäthylen* ein. Es entstehen *Nitrosulfobenzolsäure,* nebenbei kleine Mengen von *Pikrinsäure* und *Nitro-* und *Binitrobenzol.* Offenbar entsteht zunächst im Sinne folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4SO_2 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} + 2H_2O = \left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O$$

Sulfobenzolsäure und *Weingeist,* von welchen die erstere durch fernere Einwirkung der Salpetersäure in *Nitrosulfobenzolsäure,* der letztere in eine Menge anderer secundärer, nicht fixirbarer Producte übergeführt wird.

Sulfotoluylenäthylen entsteht als Nebenproduct bei Darstellung der *toluolschwefligen Säure;* wegen seiner grossen Krystallisationsfähigkeit ist seine Reinigung besonders leicht. Es bildet glänzende, schiefe rhombische Säulen, oft mehrere Linien gross, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Schmelzpunct 75—76°. Beim Erhitzen im Glasröhrchen wird C abgeschieden, ein mercaptanähnlich riechendes Destillat, neben SO_2 gebildet. In rauchender Schwefelsäure löst sich die Verbindung, beim Erwärmen wird die Lösung violettroth, bei vorsichtigem Wasserzusatz intensiv indigblau, rosenroth, dann farblos. Sie bildet im Uebrigen das völlige Analogon der entsprechenden Phenylverbindung.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff. Durch Zink und Schwefelsäure wird die Verbindung in *Alkohol* und bei 42° schmelzendes *Metabenzylsulfhydrat* übergeführt.

$$\left.\begin{matrix} C_7H_6SO_2 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} + 6H = \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O + H_2O.$$

Das *Metabenzylsulfhydrat* ist identisch mit dem von Märker durch Einwirkung von H aus *Sulfotoluolchlorür,* von mir aus *toluolschwefliger Säure* erhaltenen Producte.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure. Man erhält *Nitrosulfotoluolsäure* neben kleinen Mengen von *Nitro-* und *Binitrotoluol.* Den Process veranschaulicht die Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_6SO_2 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} + 2H_2O = \left.\begin{matrix} C_7H_7SO_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O —$$

Einwirkung von Brom. Eine ätherische Lösung von *Sulfotoluylenäthylen* nimmt Br auf; 2 Molecüle der Toluolverbindung 3 At. Br. Die demnach nach der Formel $C_{18}H_{20}S_2O_4,Br_3$ zusammengesetzte Verbindung bildet lange, weisse, bei 95° schmelzende Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol.

Löst man die Verbindung in Alkohol und erwärmt damit kurze Zeit, so tritt *sämmtliches Brom* aus und es entsteht unter Wasseraufnahme bei 33° schmelzender *Sulfotoluolsäureäthyläther*

$$C_{18}H_{20}S_2O_4,Br_3 - Br_3 + 2H_2O = \left.\begin{matrix}2C_7H_7SO_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Die Zersetzung ist nach wenigen Minuten beendigt. Lässt man *Brom* auf in *Alkohol* gelöstes *Sulfotoluylenäthylen* einwirken, so fällt Bildung und Zersetzung der Bromverbindung zusammen und man erhält nur *Sulfotoluolsäureäthyläther*:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_6SO_2\\ C_2H_4\end{matrix}\right\} + H_2O = \left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Als ich, ehe mir das Verhalten der Bromverbindung gegen Alkohol bekannt war, eine grössere Menge *Sulfotoluylenäthylen* mit *Brom* in alkoholischer Lösung behandelte, blieb nach Entfernung des Aethers, Broms u. s. w. beim Eindampfen ein saurer Syrup, welcher aus *Sulfotoluolsäure* bestand. Es scheint sich demnach bei dem Processe eine kleine Menge *Sulfotoluylenäthylen* im Sinne folgender Gleichung zu zersetzen:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_6SO_2\\ C_2H_4\end{matrix}\right\} + 2H_2O = \left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}O.$$

Leider bin ich augenblicklich wegen mangelnden Materials nicht im Stande, das Verhalten des *Sulfotoluylenäthylen* gegen Br weiter zu studiren; ist die von mir für dasselbe angenommene Formel richtig, so muss es möglich sein, es mit *2 At.* Br zu vereinigen.

Bei der Darstellung der *xylol-* und *cumolschwefligen Säure*, ja selbst bei der der *naphtylschwefligen Säure* wurden ebenfalls Nebenproducte erhalten, welche ohne Zweifel eine analoge Constitution besitzen, wie das *Sulfophenylen-* und *Sulfotoluylenäthylen*..

Bildung und Constitution der Verbindungen. Von einer wissenschaftlich begründeten Ansicht über die Bildung der besprochenen Verbindungen kann, so lange die Synthese derselben nicht gelungen ist, da ähnlich constituirte Verbindungen, so weit mir bekannt, nicht dargestellt sind, selbstverständlich nicht die Rede sein. Ich halte es für *wahrscheinlich*, dass sich beim Zusammentreffen von den *Säurechlorüren* mit *Aether* und *Quecksilberamalgam Quecksilberäthyl* bildet und dass dieses sich mit jenen vielleicht nach folgender Gleichung zersetzt:

$$\left.\begin{matrix}2C_7H_7SO_2\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}Hg + 2Na = \left.\begin{matrix}2C_7H_6SO_2\\ C_2H_4\end{matrix}\right\} + 2NaCl + Hg + 4H.$$

Dafür scheint zu sprechen, dass unter solchen Verhältnissen, unter welchen sich am leichtesten *Quecksilberäthyl* bilden kann, ein *Maxi-*

mum der Nebenproducte auftritt — dass sich bis zum Ende der Reaction *Gas*, *wahrscheinlich H*, entwickelt — dass Kalle bei Anwendung von *Zinkäthyl*, einer dem *Quecksilberäthyl* in seiner Wirkungsweise, wie anzunehmen, ähnlichen Verbindung, die Entstehung von *Sulfophenylenäthylen* beobachtet hat.

Ich bin mit der Darstellung von *Quecksilberäthyl* nach der vortrefflichen Methode von Frankland und Duppa (Ann. Ch. Pharm. 130, 104) beschäftigt, um dieses auf die Säurechlorüre einwirken zu lassen.

Die Verbindungen sind von mir als *Verbindungen 2atomiger Säureradicale* mit *Aethylen* angesehen worden, weil sich so die Zersetzungsproducte in einfachster Weise ableiten lassen. Vielleicht sind es *wirkliche acetonartige* Verbindungen mit 2atomigen Radicalen. Gegen ihre etwaige Acetonnatur könnte der Umstand, dass sie sich *nicht* mit sauren schwefligsauren Alkalien verbinden, *nicht* geltend gemacht werden, denn dem von Kalle dargestellten *Benzyläthylaceton* (Ann. Ch. Pharm. 119, 165) mangelt diese Eigenschaft ebenfalls. Ob in ihnen die Elemente in anderer Weise zusammengelagert vorkommen, als die Formeln $\left.\begin{matrix}C_6H_4SO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}C_7H_6SO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}$ ausdrücken sollen, wird ein vielseitigeres Studium ihrer Zersetzungsproducte oder ihre Synthese lehren. So könnte man z. B. das *Sulfophenylenäthylen* auch als eine *Verbindung von SO_2* mit *äthylirtem Phenylen* oder *phenylirtem Aethylen* auffassen:

$$\text{z. B.: } C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}''SO_2 \text{ oder } C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}''SO_2.$$

Ueber die bei Einwirkung von Natriumamalgam auf in Amyläther gelöstes Sulfotoluolchlorür entstehenden Nebenproducte. — Um ein *Sulfotoluylenamylen* = $\left.\begin{matrix}C_7H_6SO_2\\C_5H_{10}\end{matrix}\right\}$ zu erhalten, liess ich auf *Sulfotoluolchlorür*, welches einmal in *reinem* (A), ein anderes Mal in mit *Toluol* vermischten *Amyläther* (B) gelöst war, *Natriumamalgam* einwirken. Es wurde aber kein *Sulfotoluylenamylen* erhalten. Bei Versuch A resultirte (ausser toluolschwefliger Säure) ein in hübschen weissen Nadeln anschiessender, in heissem Alkohol, nicht in Wasser löslicher, bei 35—36° schmelzender Körper, welcher nach der Formel $C_{12}H_{16}S_2O_4$ (I) zusammengesetzt war, bei Versuch B ein noch schöner in grossen 4seitigen, nicht in Wasser, leicht in heissem Alkohol löslichen, bei 78—79° schmelzenden Säulen anschiessender Körper, dessen Analyse die Zusammensetzung $C_{12}H_{16}S_2O_5$ (II) ergab. Die Beziehungen zu dem (hypothetischen) *Sulfotoluylenamylen* gehen aus der folgenden Zusammenstellung hervor.

$$\underset{\text{Sulfotoluylenamylen}}{C_{12}H_{16}SO_2} \;-\; \underset{\text{I}}{C_{12}H_{16}S_2O_4} \;-\; \underset{\text{II}}{C_{12}H_{16}S_2O_5}.$$

Die erhaltenen Mengen reichten aber nur zur Feststellung der Formeln aus. Ausserdem wurde aus dem als Medium bei der Reaction angewandten Amyläther und Toluol eine kleine Menge einer bei 160—163° schmelzenden, in hübschen Blättchen anschiessenden, quecksilberhaltigen organischen Verbindung und endlich ein bei 40° schmelzender, wahrscheinlich mit dem von Märker erhaltenen Metabenzybisulfür (a. a. O.) identischer Körper dargestellt. Die Menge reichte nur zu einer Schwefelbestimmung aus, welche zu der Formel $C_{14}H_{14}S_2$ stimmte. Mit Zink und Schwefelsäure gab es sogleich Metabenzylsulfhydrat. Märker giebt den Schmelzpunct seines Productes zu 41° an.

Vorläufige Mittheilung über das Verhalten der toluol- und benzolschwefligen Säure beim Erhitzen mit Wasser.

Von Robert Otto.

Erhitzt man in einem zugeschmolzenen Rohre *toluolschweflige Säure mit Wasser* einige Zeit *auf 150°*, so spaltet sie sich in *Toluolschwefelsäure* und einen Körper von der Zusammensetzung C_7H_8SO nach folgender Gleichung:

$$2C_7H_8SO_2 \text{ geben } C_7H_8SO_3 + C_7H_8SO.$$

Die Verbindung C_7H_8SO enthält 1 Atom O weniger als die toluolschweflige Säure, ist *keine* Säure, völlig unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in schönen Rhomben. Mit Zink und Schwefelsäure geben sie *Metabenzylsulfhydrat*, mit Brom scheinen sie sich direct zu vereinigen. — Ebenso verhält sich die *benzolschweflige Säure.*

Ich hoffe in Bälde über diese interessanten Körper Näheres berichten zu können.

Es mag noch erwähnt werden, dass *Benzol-* und *Toluolschwefelsäure* selbst bei längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre bei 180—190° *keine* Zersetzung erleiden. Dasselbe ist mit dem *Sulfobenzid* der Fall.

Notiz über einige zur Darstellung eines Sulfobenzolcyanürs angestellte Versuche.

Von Robert Otto.

Die Darstellung des *Sulfobenzolcyanürs* schien mir der Säure halber, welche daraus beim Kochen mit Alkalien entstehen könnte, nicht ohne Interesse zu sein. Vorausgesetzt, dass sich dieses Cyanür

ebenso verhält, wie Cyanäthyl u. s. w., müsste man aus ihm eine Säure darstellen können, welche zu der *Toluolschwefelsäure* in demselben Verhältnisse stände, wie die *Malonsäure* zu der *Milchsäure*, zu der *toluolschwefligen Säure* wie die *Malonsäure* zu der *Propionsäure*. Die Entstehung der Säure aus dem Cyanür interpretirt die folgende Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\CN\end{matrix}\right\} + 2H_2O = C_6H_6SO_4 + NH_3$$

Sulfobenzolcyanür — neue Säure

Die Beziehungen zwischen den einzelnen Verbindungen veranschaulichen die folgenden Formeln:

$C_3H_6O_2$	—	$C_3H_6O_3$	—	$C_3H_4O_4$.
Propionsäure		Milchsäure		Malonsäure
$C_7H_8SO_2$	—	$C_7H_8SO_3$	—	$C_7H_6SO_4$.
toluolschweflige Säure		Toluolschwefelsäure		neue Säure

Leider ergaben die Versuche nur negative Resultate.

Bringt man reines *Cyankalium* mit dem *gleichen Molecül Sulfobenzolchlorür* in 70—80 proc. Weingeist zusammen, so findet heftige Reaction statt, es entweicht eine reichliche Menge *Blausäure;* aus der alkoholischen Flüssigkeit fällt Wasser ein braunes, zur Untersuchung ungeeignetes *Harz*. Wird die von diesem getrennte Flüssigkeit destillirt, so geht mit den Wasser- und Alkoholdämpfen ein dem *Benzonitril* ähnlich riechender Stoff über. Die Menge desselben reichte zur Analyse nicht aus. Die rückständige Flüssigkeit enthält *sulfobenzolsaures Kalium* und *freie Sulfobenzolsäure*.

Wird auf *1 Molecül Sulfobenzolchlorür mehr als 1 Mol. Cyankalium* angewandt, so erhält man neben denselben Producten in *vorwiegenderer* Menge *harzige*, zur Untersuchung ungeeignete *Zersetzungsproducte*.

Bringt man *Säurechlorür* und *Cyankalium* in *reinem Aether* oder *Benzol* zusammen, so reagiren sie *nicht* auf einander.

Da durch Einwirkung von *Cl* aus *benzolschwefliger* Säure *Sulfobenzolchlorür* entsteht, so konnte sich durch Einwirkung von *Cyan Sulfobenzolcyanür* bilden. Die in reinem Aether gelöste *benzolschweflige Säure* blieb jedoch auch bei anhaltender Behandlung mit *Cyangas* unverändert. Vielleicht wirkt *Chlorcyan* auf die Säure ein; wodurch dann allerdings wohl nicht das gesuchte Cyanür, sondern ein anders constituirter Körper entstehen würde.

Diese Mittheilungen dürften vielleicht Denen, die sich mit demselben Gegenstande beschäftigen wollen, von Interesse sein.

Greifswald, Ende März 1867.

Ueber das Verhalten einiger Säuren gegen Wasser bei höheren Temperaturen.

Von W. Markownikoff und Th. v. Purgold,
aus St. Petersburg.

Bei den Untersuchungen, die wir bezüglich der Feststellung der chemischen Structur der Citronensäure angestellt haben, beobachteten wir, dass beim Erhitzen derselben mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren viel Kohlensäure entsteht. Wir erwarteten, als Zersetzungsproducte Oxybrenzweinsäure und vielleicht auch Dioxybrenzweinsäure zu finden:

$$\mathrm{Є_3H_4(HΘ)}\left\{\begin{matrix}\mathrm{ЄΘ.ΘH}\\ \mathrm{ЄΘ.ΘH}\\ \mathrm{ЄΘ.ΘH}\end{matrix}\right. = \underbrace{\mathrm{Є_3H_5(HΘ)}\left\{\begin{matrix}\mathrm{ЄΘ.ΘH}\\ \mathrm{ЄΘ.ΘH}\end{matrix}\right.}_{\text{Oxybrenzweinsäure}} + \mathrm{ЄΘ_2}$$

$$\mathrm{Є_3H_4(HΘ)}\left\{\begin{matrix}\mathrm{ЄΘ.ΘH}\\ \mathrm{ЄΘ.ΘH}\\ \mathrm{ЄΘ.ΘH}\end{matrix}\right. + \mathrm{H_2Θ} = \underbrace{\mathrm{Є_3H_4(HΘ)_2}\left\{\begin{matrix}\mathrm{ЄΘ.ΘH}\\ \mathrm{ЄΘ.ΘH}\end{matrix}\right.}_{\text{Dioxybrenzweinsäure}} + \underbrace{\mathrm{H.ЄΘ.ΘH}}_{\text{Ameisensäure}}$$

Bei näherer Untersuchung derselben zeigte sich indess, dass die Citronensäure unter jenen Umständen dieselbe Spaltung erleidet, wie durch trockne Destillation.

Da ein solches Verhalten der organischen Säuren gegen Wasser bis jetzt nur für die Aconitsäure (Pebal, Ann. Ch. Pharm. 98, 94), Gallussäure (de Luynes und Esperandieu, Ann. Ch. Pharm. 138, 60 oder diese Zeitschr. N. F. 1, 702) und einige Oxysäuren der aromatischen Reihe (Graebe, Ann. Ch. Pharm. 139, 144 oder diese Zeitschr. N. F. 2, 556) zur Kenntniss gekommen ist, so schien es uns nicht ohne Interesse zu sein, diese Reaction weiter zu verfolgen. — Die von uns in dieser Richtung angestellten Versuche haben ergeben, dass noch viele andere Säuren beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre analoge Zersetzungen erfahren, so dass diese Reaction vielleicht eine Methode zur Darstellung vieler Pyrosäuren abgiebt.

Vorläufig haben wir den Verlauf obiger Reaction nur an der Citronensäure genauer studirt. Letztere wurde mit dem 8—10fachen Gewichte Wasser in Röhren eingeschlossen und auf 160° erhitzt. Nach 10stündigem Erhitzen entwich, beim Oeffnen derselben, eine bedeutende Menge Gas, welches, beim Einleiten in Barytwasser, sich als reine Kohlensäure erwies. Dabei zeigte sich aber, dass zur vollständigen Zersetzung der Citronensäure viel längeres Erhitzen nöthig ist; dieselbe erfolgt beim Erhitzen mit Wasser allein erst nach einigen Tagen, bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure in kürzerer Zeit und bei niedrigerer Temperatur.

Die fast vollständig farblose, nur schwach empyreumatisch riechende Flüssigkeit wurde aus den Röhren in eine Schale gebracht und

abgedampft; nach dem Erkalten schieden sich noch ein wenig gelb gefärbte Krystalle ab, welche nach einmaligem Lösen in Wasser und Behandeln mit wenig Thierkohle vollkommen rein und farblos erscheinen. — Ihre Krystallform (Rhombenoctaeder) stimmte vollkommen mit der Itaconsäure überein.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen: 0,3240 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,5455 Kohlensäure und 0,1460 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel: $C_5H_6O_4$
Kohlenstoff	45,91	46,11
Wasserstoff	5,00	4,61
Sauerstoff	—	49,28
		100,00

Die Analyse des Silbersalzes, sowie auch der bei 160° gefundene Schmelzpunct und das Verhalten der Säure gegen Brom setzen ausser jedem Zweifel, dass die entstandene Säure Itaconsäure ist.

Aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation schieden sich in geringer Menge kleine, aus weissen Nadeln bestehende Krystalle ab. Ihr Schmelzpunct lag ungefähr bei 200°; dieser Umstand, sowie die Krystallform derselben, lassen vermuthen, dass sie die mit der Itaconsäure isomere Mesaconsäure seien.

Um uns zu überzeugen, dass bei dieser Reaction keine andere flüchtige Säure entsteht (siehe obige Gleichung), haben wir den Inhalt aus einigen Röhren, nach dem Erhitzen, in eine Retorte gebracht und der Destillation unterworfen. Die allerdings saure Reaction des Destillats scheint nur von einer geringen Menge mit übergerissener Itaconsäure, nicht aber von Ameisensäure herzurühren. Von letzterer liess sich durch die gewöhnlichen Reactionen keine Spur nachweisen.

Demnach zerfällt die Citronensäure beim Erhitzen mit Wasser geradeauf in Itaconsäure, Kohlensäure und Wasser:

$$\underbrace{C_3H_4(HO)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\\CO.OH\end{cases}}_{\text{Citronensäure}} = \underbrace{C_3H_4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}}_{\text{Itaconsäure}} + CO_2 + H_2O$$

Die Wein-, China-, Milch-, Anissäure und einige Substitutionsproducte der Benzoësäure spalten, nach unseren Versuchen, beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre, mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure, bei höheren Temperaturen, sämmtlich Kohlensäure ab; jedoch verläuft der Process bei einigen der genannten Säuren nicht ganz so einfach wie bei der Citronensäure.

So erfolgt diese Spaltung bei der Weinsäure bei 180°. Neben Kohlensäure bildet sich zunächst wahrscheinlich Brenztraubensäure, welche, da sie bei so hoher Temperatur keine Beständigkeit zeigt, gleich weitere Zersetzung erleidet. — Der Inhalt der Röhre riecht beim Oeffnen stark nach Caramel.

Die Anissäure zersetzt sich mit verdünnter Schwefelsäure erst bei 200°. — Neben Kohlensäure entstehen ölige Tropfen, welche die für Phenol characteristische Reaction mit Eisenchlorid geben.

Wir beabsichtigen die Spaltungsproducte mit Wasser, wie für die eben genannten, so auch für manche andere Substanzen näher zu untersuchen.

Leipzig, 4. März 1867.
Laboratorium des Herrn Prof. Kolbe.

Vorläufige Notiz über Aethylpyrophosphorsäure.

Von Gustav Dilling.
(Mitgetheilt von Prof. Kolbe.)

Phosphorsäureanhydrid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Zinkäthyl ein. Erhitzt man jedoch das Gemenge beider in hermetisch verschlossenen Glasröhren längere Zeit auf 140° C., so erhält man neben anderen Producten *äthylpyrophosphorsaures Zink*. Das Barytsalz dieser Säure ist nach der Formel:

$$BaO.(C_4H_5)PO_3,O \text{ oder } 2BaO\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}P_2O_6,O_2$$

zusammengesetzt. Die Aethylpyrophosphorsäure lässt sich als Abkömmling der Pyrophosphorsäure betrachten, welche ein resp. zwei Sauerstoffatome durch ebenso viele Atome Aethyl substituirt enthält.

Ueber einige Gerbsäuren.

Von H. Hlasiwetz.

(Akad. z. Wien. 55 [1867].)

Kaffeegerbsäure. Der Verf. versuchte zunächst, ob durch das Verfahren, welches ihn bei den Harzen zu einigen Aufschlüssen über ihre näheren Bestandtheile geführt hat — durch die Behandlung mit ätzenden Alkalien — nicht auch hier zu characteristischen Zersetzungsproducten zu gelangen wäre. Man erinnert sich, dass es besonders die Protocatechusäure ist, der man unter diesen Umständen so häufig begegnet. Ein Grund, bei der Kaffeegerbsäure ihre Entstehung zu vermuthen, lag schon in der empirischen Formel derselben ($C_{14}H_8O_7$), in ihrer grünen Eisenreaction, in der Beobachtung endlich, dass sie bei der trockenen Destillation Oxyphensäure und Carbolsäure liefert (Rochleder). Es ist nun in der That nichts leichter, als aus Kaffee-

gerbsäure *Protocatechusäure* in grösster Menge zu gewinnen. Man braucht sie mit Kalihydrat (1 : 3) blos bis zur Wasserstoffentwicklung zu erhitzen, die Masse in Wasser zu lösen, mit Schwefelsäure abzusättigen, und mit Aether auszuschütteln. Das Rohproduct, in der früher oft beschriebenen Weise gereinigt, lieferte fast farblose Krystalle von allen dieser Säure zukommenden Eigenschaften.

Die zur Untersuchung verwandte Kaffeegerbsäure war so dargestellt, dass der erste, in einem Kaffeedecoct durch Bleizucker entstehende, etwas missfarbige Niederschlag abfiltrirt und entfernt, das Filtrat dann völlig mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag lange mit Wasser ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit in gelinder Wärme eingedampft wurde. Die durch Behandlung der Kaffeegerbsäure mit Kalihydrat erhaltene Protocatechusäure ist übrigens das Endproduct einer Zersetzung, welche, angemessen geleitet, zu zwei Zwischengliedern führt, die im Folgenden näher beschrieben werden sollen.

Kaffeesäure $\text{Ɵ}_9\text{H}_8\text{Ɵ}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{Ɵ}$ (bei 100° entweicht das Wasser). Erhält man eine Lösung von einem Theil Kaffeegerbsäure in etwa fünf Theilen Kalilauge von 1,25 spec. Gew. ¾ Stunden lang in einem Kolben, der mit einem umgekehrt gestellten Kühler verbunden ist, im Sieden, leert dann die Flüssigkeit schnell in eine Schale und übersättigt sie sogleich mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich während des Auskühlens und Umrührens ziemlich schnell eine reichliche Krystallisation einer Masse aus, aus schmutzig gelben Blättchen und Prismen bestehend, die die Flüssigkeit breiig erfüllen. Man trennt die Krystalle durch ein Leinwandfilter und gewinnt den Rest der, noch in der Flüssigkeit gelösten Menge durch Ausschütteln mit Aether. Zur Reinigung wird die rohe Krystallmasse mit kaltem Wasser abgespült, ausgepresst, in siedendem Wasser gelöst, Thierkohle zugesetzt, damit etwa 10 Minuten lang gekocht, dann durch ein warm gehaltenes Filter filtrirt, und die Kohle mit heissem Wasser nachgewaschen. Die Flüssigkeit läuft schwach gelb gefärbt ab, und aus ihr scheiden sich bald wieder strohgelbe, glänzende, prismen- und blättchenförmige Krystalle aus, die, wenn sie sich nicht mehr vermehren, auf ein Filter geworfen und mit etwas kaltem Wasser abgewaschen werden. Wiederholt man das Umkrystallisiren noch einmal, so kann man sie als rein betrachten. Diese so gereinigte *Kaffeesäure*[1]) bildet gelbliche monoklinoëdrische Blätter. Aus Alkohol, in dem sie sehr löslich ist, krystallisirt sie in warzigen festen Drusen und Krusten. Sie ist stark sauer und zersetzt kohlensaure Salze mit Leichtigkeit. Ihre wässrige, noch sehr verdünnte Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grasgrüne Färbung, die auf Zusatz von Soda dunkelroth wird. Sie reducirt Trommer'sche Kupferlösung nicht, wohl aber die des sal-

1) Der Name ist zwar schon einmal von Mulder für eine Säure (?) des Kaffee's gebraucht worden, allein der Verf. hat ihn doch gewählt, weil die Säure Mulder's offenbar nichts anderes ist, als Kaffeegerbsäure.

petersauren Silbers beim Erwärmen. Feste ätzende Alkalien geben gelbe, an der Luft sich bräunende Lösungen; die ammoniakalische Lösung dagegen ist kaum gefärbt, und dunkelt an der Luft nicht nach. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber, beim Erwärmen rothbraun werdender Farbe. Salpetersäure oxydirt sie rasch bis zu Oxalsäure. Bromwasser bewirkt in der Lösung der Kaffeesäure zuerst eine dunkelbraune Färbung, weiterhin einen braunen flockigen Niederschlag. Essigsaures Bleioxyd giebt einen citrongelben, salpetersaures Quecksilberoxydul einen fahlgelben, grünlich werdenden Niederschlag. Ohne Wirkung ist Quecksilberchlorid und Kupfervitriollösung.

Baryumsalz $\text{Ɵ}_9H_7Ba\Theta_4 + 2H_2\Theta$. Durch Absättigen einer siedenden Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten. Das lichtgelbe Filtrat wurde im Vacuo verdunstet. (An der Luft färbt es sich bald dunkel.) Es bildet zu Warzen vereinigte bernsteingelbe Prismen von etwe 2—3 Mm. Länge.

Strontiumsalz $\text{Ɵ}_9H_7Sr\Theta_4 + 2H_2\Theta$. Dargestellt wie das Baryumsalz. Gelbliche Krystallkrusten.

Calciumsalz $\text{Ɵ}_9H_7Ca\Theta_4 + 1\frac{1}{2}H_2\Theta$. Wie die vorigen Salze dargestellt. Die Lösung trocknete an den Rändern gummiartig ein. In der concentrirten Lauge entstanden allmälig drusige, schwach gefärbte Krystallgruppen.

Basisches Baryumsalz $\text{Ɵ}_9H_5Ba_3\Theta_4 + 4\frac{1}{2}H_2\Theta$. Entsteht in derselben Weise wie der basisch salicylsaure Baryt (Piria), wenn man zu einer concentrirten Lösung des einbasischen Salzes eine concentrirte klare Lösung von Aetzbaryt setzt und erhitzt. Das Salz scheidet sich sofort in der Form sattgelber glänzender Blättchen aus, und ist so schwer löslich, dass es auf einem bedeckten Filter mit kaltem Wasser abgespült werden kann. Es verändert sich sehr rasch an der Luft, wird dunkler, missfarbig, endlich grün.

Basisches Calciumsalz. Entsteht ganz in derselben Weise wie das vorige Baryumsalz aus einer Lösung des einbasischen Calciumsalzes und einer Lösung von Aetzkalk in Zuckerwasser. Beim Erhitzen der gelbwerdenden Mischung scheiden sich citrongelbe krystallinische Flocken aus, die ausserordentlich rasch schmutzig grün werden.

Basisches Bleisalz $\text{Ɵ}_9H_5Pb_3\Theta_4.H_2\Theta (Pb = 103)$. Ist der schön citrongelbe amorphe Niederschlag, den Bleizuckerlösung in einer Lösung der Kaffeesäure hervorbringt. Er scheint sich beim langen Auswaschen etwas zu zersetzen. Beim Trocknen bekommt er einen Stich ins Grüne.

Kaffeesaures Caffeïn $\text{Ɵ}_8H_{10}N_4\Theta_2.\text{Ɵ}_9H_8\Theta_4 + 2H_2\Theta$. Eine Lösung von äquivalenten Mengen Kaffeesäure und Caffeïn in siedendem Wasser giebt beim Auskühlen sehr hübsche, feine, zu Sternen und Häufchen verwachsene kurze farblose Nadeln dieser Verbindung.

Für die Beurtheilung der Constitution der Kaffeesäure sind einige ihrer Zersetzungsweisen von Belang, die noch untersucht wurden. Vor Allem war zu erwarten, dass die Protocatechusäure, die man so reichlich beim Schmelzen der Kaffeegerbsäure mit Kalihydrat erhält, auf

Rechnung der Kaffeesäure zu schreiben sei. Der directe Versuch zeigte, dass sie wirklich bei dieser Operation gänzlich in *Protocatechusäure* und *Essigsäure* zerfällt. Bei der trockenen Destillation entsteht aus der Kaffeesäure *Brenzcatechin*. Zunächst erscheint dieses als gelbes, schnell krystallisirendes Oel, aus welchem man durch Pressen und Umdestilliren ein farbloses Präparat erhält. (Die Analyse gab C 65,0; H 5,5; statt C 65,4; H 5,5.) In der Retorte bleibt eine ziemliche Menge eines dicken theerigen Rückstandes. Die Angabe Rochleder's, dass bei der trockenen Destillation der Kaffeegerbsäure Brenzcatechin entsteht, der Graham, Stenhouse und Campbell widersprechen, ist also gewiss richtig (Jahresber. d. Chem. 1856, S. 315). Erhitzt man Kaffeesäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure mehrere Stunden lang in einem Apparate, der ein Zurückfliessen der verdampfenden Flüssigkeit gestattet, so verändert sich ein Theil in eine harzige dunkle Masse, die beim Auskühlen Klumpen bildet, und aus der eine reine Verbindung nicht erhalten werden konnte. Die davon abgegossene Flüssigkeit, die viel freies Jod enthielt, wurde mit einem Ueberschuss von wässriger schwefliger Säure versetzt, filtrirt, und dann mit Aether ausgezogen.

Der Aether hinterliess eine nicht krystallisirende dickliche Lauge, die die Reactionen des Brenzcatechins zeigte, und überhaupt jenem, dem Brenzcatechin isomeren Oele ähnlich war, welches H. Müller beschrieben hat (diese Zeitschr. 1864, 704). Es scheint, dass sich bei diesem Vorgange gleichfalls zuerst Protocatechusäure bildet, die in derselben Weise, wie Gräbe von der Carbohydrochinonsäure nachgewiesen hat (Ann. d. Ch. 139, 145 oder diese Zeitschr. N. F. 2, 360), mit Jodwasserstoff zerfällt. Mit Natriumamalgam behandelt nimmt die Kaffeesäure wie die Zimmtsäure und Cumarsäure 2 H auf und bildet *Hydrokaffeesäure*, diese ist isomer mit Umbellsäure, Everninsäure und Veratrumsäure, ebenso giebt nach Malin die Paracumarsäure aus Aloë der Melilotsäure isomere Hydroparacumarsäure. (Anz. d. Akad. z. Wien 1867, 61.) Die Protocatechusäure giebt beim Erwärmen mit wässrigen Mineralsäuren Brenzcatechin. Die Kaffeesäure ist dreiatomig. Sie ist das dritte Glied der Reihe: $C_9H_7O.HO$ Zimmtsäure, $C_9H_6O.2HO$ Cumarsäure (Paracumarsäure), $C_9H_5O.3HO$ Kaffeesäure.

Dieser parallel ist folgende: $C_7H_5O.HO$ Benzoësäure, $C_7H_4O.2HO$ Salicylsäure (Paraoxybenzoësäure), $C_7H_3O.3HO$ Protocatechusäure.

Die Säuren der ersten Reihe verwandeln sich in die der zweiten durch Oxydation mit schmelzendem Kali, wobei gleichzeitig Essigsäure gebildet wird.

$$C_9H_8O_2 + 2KHO = C_2H_3KO_2 + C_7H_5KO_2 + H_2$$

Zimmtsäure. Essigs. Kali. Benzoës. Kali.

$$C_9H_8O_3 + 2KHO = C_2H_3KO_2 + C_7H_5KO_3 + H_2$$

Cumarsäure. (Paracumarsäure). Essigs. Kali. Salicyls. Kali. (Paraoxybenzoës. Kali).

$$C_9H_8O_4 + 2KHO = C_2H_3KO_2 + C_7H_5KO_4 + H_2$$
Kaffeesäure. Essigs. Kali. Protocatechus. Kali.

Die Kaffeesäure ist isomer mit fünf anderen bereits bekannten Säuren: mit der aus der Oxydation des Cumols durch das Zwischenglied der Xylylsäure hervorgehenden Insolinsäure, mit der bei der Oxydation des Aethylxylols von Glinzer beobachteten Säure (Homoterephtalsäure?), mit der Camphrensäure Schwanert's, mit der Uvitinsäure Finkh's, und der, vom Verf. und Barth aus dem Gummigutt dargestellten Isuvitinsäure.

Neben der Kaffeesäure entsteht beim Kochen der Kaffeegerbsäure mit Kalilauge eine Zuckerart. Das Verfahren, sie zu isoliren, bestand darin, dass die Flüssigkeit, aus der die Kaffeegerbsäure auskrystallisirt war, von dem Rest derselben durch Schütteln mit Aether befreit, nach dem Verjagen des Aethers der kleine Ueberschuss der Schwefelsäure mit Potasche abgesättigt, das Ganze zur Trockene gebracht und die erhaltene braun gefärbte Salzmasse mit Alkohol ausgezogen würde. Der Auszug wurde verdunstet, der braune Rest in Wasser gelöst, mit basisch essigsaurem Blei das Fällbare entfernt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und im Vacuo eingedampft. Es hinterblieb ein honiggelber Syrup, der jedoch noch viel Aschenbestandtheile enthielt. Der grösste Theil derselben liess sich durch Vermischen mit absolutem Alkohol entfernen. Dadurch entstand eine flockige Fällung, die abfiltrirt wurde. Als das Filtrat, wie vorhin verdunstet, mit dem Rückstande die Behandlung mit Alkohol wiederholt wurde, erschien der Zucker als unkrystallisirbarer Syrup von bitterlich fadem Geschmacke und den bekannten Reactionen. Er enthielt inzwischen immer noch eine kleine Menge Asche, die bei der Verbrennung in Abzug gebracht wurde. Beim Trocknen im Wasserbade bräunte er sich und verlor fortwährend an Gewicht. Für die Analyse wurde daher blos bei 60—65° getrocknet. Die Analyse führte zur Formel $C_6H_{10}O_4$, welche um den Minderbetrag von H_2O von der des Mannitan's verschieden wäre. Die genaue Ermittlung der Natur der durch Zersetzung von Verbindungen wie die Kaffeegerbsäure erhaltenen zuckerartigen Verbindungen hat, wenn diese nicht krystallisirbar sind, immer etwas Missliches, da man nicht entscheiden kann, ob man es nicht schon mit Zersetzungsproducten, wie sie aus krystallisirten Zuckern mit Alkalien und Säuren so leicht entstehen, oder mit Gemischen von diesem und dem Zucker selbst, zu thun hat. Indessen scheint für den Augenblick dieses Verhältniss von untergeordneter Bedeutung; die Hauptsache ist, dass die *Kaffeegerbsäure ein Glucosid ist.*

Dass ihre Formel demgemäss geändert werden muss, ist gewiss; allein da eine quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Zuckers auf Schwierigkeiten stiess, die noch nicht zu beseitigen waren, lässt sich nicht verbürgen, dass die nächste die sich ergiebt, wenn man annimmt, dass die constituirenden Bestandtheile zu gleichen Molecülen bei der Zersetung austreten, auch die richtige ist. Es ist jedoch nicht zu übersehen, dass die für die Verbindungen der Kaffeegerbsäure ge-

fundenen Zahlen sich der Formel $C_{15}H_{18}O_8$, — deren Zerfallen durch $C_{15}H_{18}O_8 + H_2O = C_9H_3O_4 + C_6H_{12}O_5$ ausgedrückt wäre — doch so weit nähern, als bei ihrer amorphen Beschaffenheit erwartet werden kann.

Ueber die Bestandtheile des Thee's.

Von H. Hlasiwetz und Malin.

(Akad. z. Wien. 55 [1867].)

Der Thee enthält ausser den allgemein verbreiteten Pflanzenstoffen, dem Caffëin und dem Körper, dem er sein Arom verdankt, vornehmlich Eichengerbsäure (Mulder) und Boheasäure (Rochleder). Das Verfahren, diese Säuren zu trennen, besteht nach Rochleder, darin, einen heissen Theeauszug zuerst mit neutralem essigsaurem Blei, und dann die von dem graubraunen Niederschlage (*a*) abfiltrirte lichtgelbe Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei (oder einer ammoniakalisch gemachten Bleizuckerlösung) zu fällen. Der letztere Niederschlag (*b*) ist gelb; er soll die Boheasäure, der erstere die Gerbsäure enthalten. Diese so dargestellten beiden Bleiverbindungen dienten auch den Verf. zum Ausgangspuncte der Versuche. Beide wurden unter heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die erhaltenen, vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeiten in ganz gelinder Wärme concentrirt. Es sei die erste mit *A*, die zweite mit *B* bezeichnet. *A* war stark rothbraun gefärbt, und gab beim Stehen einen schwarzbraunen harzigen Absatz, von dem abfiltrirt wurde. Sie enthält in der That reichlich *Gerbsäure*; und Leimlösung bringt in ihr den bekannten Niederschlag hervor. Ein Theil der Flüssigkeit wurde so mit Leim ausgefällt, der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang gekocht, und dann die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt.

Der Aether hinterliess beim Abdestilliren einen bald krystallisirenden Rückstand. Die Krystalle, sorgfältig gereinigt, erwiesen sich als *Galkussäure* $C_7H_6O_5 + H_2O$. Man findet aber auch *Gallussäure*, und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge, wenn man *A* ohne weiteres mit Aether ausschüttelt. Die Krystalle derselben, die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieben, waren durchsetzt mit glashellen, säulenartigen Krystallen eines zweiten Körpers, die zum Theil mit der Pincette mechanisch ausgelesen werden konnten. Es war nicht schwer, sie als *Oxalsäure* zu erkennen. Eine genauere Trennung wurde durch Absättigung der Lösung des Krystallgemisches mit Kalkwasser vorgenommen. Nachdem die saure Reaction verschwunden war, wurden zu dem sich bläuenden Niederschlage, der dadurch entstand, einige Tropfen Essigsäure gesetzt, wodurch er sich wieder entfärbte und löste, von dem oxalsauren Kalk abfiltrirt, und das Filtrat wieder

mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess die Gallussäure, die nach dem Entfärben mit Thierkohle analysirt wurde.

Kocht man die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit *A* mit verdünnter Schwefelsäure und behandelt sie (nachdem man von einer kleinen Menge ausgeschiedenen Harzes abfiltrirt hat), noch einmal in derselben Weise mit Aether, so erhält man neue Mengen Gallussäure und Oxalsäure, diesmal aber noch vermischt mit Spuren eines dritten Körpers, der in Wasser fast unlöslich, flockig und gelb von Farbe ist, und dadurch getrennt werden kann. In grösserer Menge ist derselbe in dem Bleisalze *b* enthalten.

Die mit Schwefelsäure behandelte, mit Aether ausgezogene Flüssigkeit *A* enthält nun vornehmlich noch *Zucker*. Die Schwefelsäure wurde mit kohlensaurem Baryt entfernt, das Filtrat mit Bleiessig versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und dann verdunstet. Es hinterblieb eine ziemliche Menge eines honiggelben Syrups, der alle Zuckerreactionen gab, und von derselben Beschaffenheit war, wie alle diese, aus solchen Behandlungen hervorgehenden amorphen zuckerartigen Verbindungen. Der in einem Theeabsud mit Bleizuckerlösung fallende Niederschlag verdankt also seine Entstehung im Wesentlichen der Gerbsäure, Gallussäure und Oxalsäure.

Die aus der Zersetzung des gelben Bleiniederschlages *b* mit Schwefelwasserstoff hervorgegangene Flüssigkeit *B* wurde nun auch zunächst mit Aether mehrmals ausgezogen. Der Erfolg war derselbe wie bei der Flüssigkeit *A*.

Der Aether hinterliess Gallussäure, Oxalsäure und Spuren jenes vorhin erwähnten gelben flockigen Körpers. Die Menge der ersteren beiden Säuren war nur noch beträchtlicher. Im Ganzen erhielten die Verf. nach diesem Verfahren aus 6 Pfund schwarzen Thee etwa 3 Grm. reine Gallussäure, die nicht als Gerbsäurebestandtheil, sondern frei vorhanden war. Nach dieser vorläufigen Behandlung mit Aether wurde nun *B* mit verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang gekocht, und nach dem Auskühlen neuerdings mit Aether ausgeschüttelt. Nunmehr hinterliess der ätherische Auszug einen gelben, syrupösen, mit Krystallen durchsetzten Rückstand. Mit warmen Wasser zusammengebracht, schieden sich reichlich citronengelbe Flocken aus, die leicht als dieselbe Substanz zu erkennen waren, welche *A* nur in sehr kleiner Menge geliefert hatte. Sie lösten sich in Wasser fast gar nicht, und konnten auf einem Filter ausgewaschen werden. In der abgelaufenen Flüssigkeit fand sich wie früher etwas Gallussäure. Der gelbe Körper seinestheils liess sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und bestand nach dieser Reinigung aus mikroskopischen Nädelchen. Er war nichts Anderes als *Quercetin* $\mathrm{C_{27}H_{18}O_{12}}$.

Dem Quercetin verdankt die Bleifällung *b* ihre gelbe Farbe, und aus seinem Vorkommen unter den Theebestandtheilen erklärt es sich, dass, wenn man *B* zum Extract eindampft und dann mit schmelzendem Kali oxydirt, man etwas *Protocatechusäure* und *Phloroglucin*

erhält. Das Quercetin kann übrigens nur zum kleinsten Theil im Thee als solches enthalten sein, sonst hätte es sich aus *B* schon beim Ausziehen mit Aether in grösserer Menge gewinnen lassen müssen. Dass es aber dort nur spurenweise, seiner Hauptmenge nach dagegen erst erhalten wurde, nachdem *B* mit Schwefelsäure gekocht war, beweist, dass es als eine Verbindung, wahrscheinlich als Quercitrin vorhanden ist. Aus der mit Schwefelsäure und Aether behandelten Flüssigkeit wurde noch nach der bei *A* angegebenen Weise eine nicht unbeträchtliche Menge einer amorphen zuckerartigen Verbindung von derselben Beschaffenheit wie früher dargestellt.

Das Bleisalz *b* diente Rochleder zur Abscheidung seiner *Boheasäure* (vergl. Ann. d. Ch. 63, 204). Da jedoch nach den eben dargelegten Erfahrungen dieses Bleisalz ein Gemisch ist von gallussauren, gerbsauren, oxalsauren und Quercitrinverbindungen des Blei's, so erscheint die Darstellungsart der Boheasäure für die Gewinnung einer reinen Verbindung nicht ausreichend. Eine partielle Fällung von *B*, die vorgenommen wurde, lieferte drei Bleiniederschläge, die mit Schwefelwasserstoff zersetzt Flüssigkeiten gaben, welche zu amorphen Massen eintrockneten. Jede derselben aber liess sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und kleine Mengen der genannten krystallisirten Körper zerlegen, die durch Aether auszichbar waren.

Ueber die Basicität der Gallussäure.

Von Hlasiwetz und Malin.

(Akad. z. Wien. 55 [1867].)

In den von einander ableitbaren Reihen:

$C_9H_7\Theta.H\Theta$	Zimmtsäure,	$C_7H_5\Theta.H\Theta$	Benzoësäure,
$C_9H_6\Theta.(H\Theta)_2$	Cumarsäure,	$C_7H_4\Theta.(H\Theta)_2$	Salicylsäure,
$C_9H_5\Theta.(H\Theta)_3$	Kaffeesäure,	$C_7H_3\Theta.(H\Theta)_3$	Protocatechusäure,
$C_9H_4\Theta.(H\Theta)_4$	?	$C_7H_2\Theta.(H\Theta)_4$	Gallussäure,

muss die Basicität der correspondirenden Glieder gleich gross sein; sie richtet sich nach der in den Formeln angenommenen Menge $H\Theta$. Folgende Salze der Gallussäure bestätigen diese Annahme.

Ein *vierbasisches Baryumsalz* $C_7H_2Ba_2\Theta_5 + 5H_2\Theta$ entsteht, wenn man die durch Absättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt erhaltene Lösung des sauren Salzes mit klarem Barytwasser versetzt.

Der weisse, sehr rasch dunkelblau werdende Niederschlag ist schon von Pelouze beobachtet, aber wegen seiner grossen Zersetzlichkeit nicht analysirt worden. Unter besonderen Vorsichtsmassregeln lässt sich die Verbindung rein genug erhalten, um ihre Zusammensetzung ermitteln zu können. Der Verf. brachte die Lösung des vorigen Salzes in einen Ballon mit drei Tubulaturen; durch die erste seit-

liche Tubulatur führte er Wasserstoffgas ein, welches die Luft verdrängte, und ausserdem ging durch sie eine Röhre, welche mit einem Gefäss verbunden war, aus dem man destillirtes ausgekochtes Wasser in den Ballon fliessen lassen konnte. Durch die zweite obere Tubulatur ging ein Abzugsrohr für das Gas, und zugleich die Spitze einer Hahnbürette, die das Barytwasser enthielt. In der dritten, der ersten entgegenstehenden Tubulatur, war ein Heberrohr befestigt, welches das Waschwasser abführte. Alle diese Theile des Apparates waren mit Hähnen verschliessbar. Nachdem nun die Luft völlig verdrängt war, wurde das Barytwasser zugelassen, und der weisse Niederschlag, der sich ziemlich gut absetzt, ausgewaschen. Die überstehende Flüssigkeit konnte durch den Heber abgezogen werden, und als das letzte Waschwasser durch tieferes Einsenken des Hebers möglichst entfernt war, wurde der ganze Brei so schnell als möglich in einer Schale unter die bereit gehaltene Glocke der Luftpumpe gebracht, und über Schwefelsäure ausgetrocknet. Die oberste Schichte war zwar blau gefärbt, konnte aber, nachdem das Ganze trocken war, von der unteren grauweissen mechanisch abgetrennt werden. Im trockenen Zustande ist die Verbindung nicht weiter veränderlich, aber bei 150° verliert sie ihr Krystallwasser.

Ein *vierbasisches Bleisalz* $\mathrm{C_7H_2Pb_2O_5}$, welches entsteht, wenn man wässrige Gallussäure in überschüssige, kochende Bleizuckerlösung tropft, ist von v. Liebig, Büchner und Strecker (Gmelin's Handb. 5, 321) untersucht.

Ein von Büchner dargestelltes und analysirtes *Zinksalz*, welches bei Gmelin (Handb. 6, 320) die Formel $\mathrm{C_{14}H_4Zn_2O_{10} + 2ZnO}$, bei Kolbe (Lehrb. 2, 295) $\mathrm{ZnO.C_{14}(H_2Zn_3)O_9 + 2HO}$ hat, lässt sich ohne Zweifel mit demselben Rechte als $\mathrm{C_7H_2\ddot{Z}n_2O_5 + H_2O}$ betrachten. (Bei 100° getrocket.) Es entsteht gleich dem Bleisalze aus Gallussäure und einer Lösung von essigsaurem Zink. Dasselbe gilt von der, mit Zinnchlorür dargestellten *Zinnverbindung* von Büchner (bei Gmelin $\mathrm{C_{14}H_4Sn_2O_{10} + 2SnO}$), welche man besser als $\mathrm{C_7H_2\overset{IV}{Sn}O_5 + H_2O}$ bezeichnen würde. Ebenso ist dann auch die *Kobaltverbindung* Büchner's, die Gmelin (Handb. 6, 322) „überbasisch" nennt, und der er die Formel $\mathrm{3C_{14}H_3Co_3O_{10}.CoO +}$ 11 aq. giebt, wahrscheinlich ein nicht ganz reines vierbasisches Kobaltsalz gewesen. Endlich kann man diesen Salzen auch wohl noch die *Tetraacetylgallussäure* von Nachbaur (Sitzungsber. d. Akad. z. Wien. 1857. Aprilheft) $\mathrm{C_7H_2(C_2H_3O)_4O_5}$ an die Seite stellen. Diese Verbindungen dürften genügen, um die Gallussäure in demselben Sinne eine vierbasische Säure zu nennen, wie man die Weinsäure als vierbasisch, die Citronensäure als fünfbasisch bezeichnet (vgl. auch Schiff, diese Zeitschr. 1863, 264).

Die Gallussäure wäre genau genommen einbasisch und vieratomig nach der gebräuchlichen Auffassung, Kolbe erklärt sie ausdrücklich für eine einbasische Säure (Lehrb. 2, 292).

Ueber die Protocatechusäure.

Von L. Barth.

(Akad. z. Wien. 55 [1867].)

Durch die im Folgenden beschriebenen Versuche hat der Verf. vornehmlich die Frage zu beantworten gesucht, ob die Protocatechusäure eine zwei- oder eine dreibasische Säure ist, und ob sich ihre Beziehung zur Gallussäure auch durch eine künstliche Ueberführung in diese beweisen lässt. Was den ersteren Punct betrifft, so erinnert er daran, dass Strecker schon das dreibasische Bleisalz der Protocatechusäure dargestellt und untersucht hat (Ann. Ch. Pharm. 118, 284). Es ist nach dessen Analyse bei 100° getrocknet = $C_{14}H_5Pb_3O_{10}$, und verliert bei 130° ein Aequivalent Wasser (HO). Wahrscheinlich würde es bei noch höherer Temperatur unter Verlust eines Molecüls Wasser in das wasserfreie Salz $C_{14}H_3Pb_3O_8$ übergehen.

Das *basische Baryumsalz*, welches der Verf. durch Vermischen einer concentrirten Lösung des einbasischen Salzes mit gesättigtem Barytwasser erhalten hat, in einem gut verschlossenen Gefäss sich selbst überlassen, setzt sich nach einigem Stehen in krustenförmig verwachsenen Warzen an, die zerrieben mit kaltem Wasser abgewaschen werden können. Es hat bei 130° die Formel: $Є_{14}H_6Ba_3Θ_8$.

Bromprotocatechusäure $Є_7H_5BrΘ_4$. — Sie ist leicht durch blosses Zusammenreiben der Säure mit Brom zu erhalten. Die Masse nimmt anfangs eine halbflüssige Form an, und unter Entwicklung grosser Mengen von Bromwasserstoff wird sie bei fortgesetztem Reiben zu einem backenden Pulver. Verjagt man dann im Wasserbade den Rest des Bromwasserstoffes und löst in heissem Wasser, so krystallisirt ziemlich schnell die Säure in wasserfreien rhombischen Nadeln aus.

Die Bromprotocatechusäure mit einer sehr concentrirten Lösung von 4 Theilen Aetzkali in einer Silberschale eingedampft, dann das Ganze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, giebt nach dem Verdunsten des Aethers eine noch stark gefärbte Krystallmasse, die mit Thierkohle entfärbt die Form feiner Nadeln des rhombischen Systems annahm. Alle Eigenschaften und eine annähernd genaue Analyse liessen die Nadeln als Gallussäure erkennen.

Bei der Sublimation erhielt der Verf. eine, wenn auch nicht zur Analyse, so doch zu allen qualitativen Reactionen ausreichende Menge einer krystallisirten Verbindung, die vollständig das Verhalten der Pyrogallussäure zeigte.

Somit leitet sich in letzter Linie die Gallussäure von der Salicylsäure sowohl, wie von der isomeren Paraoxybenzoësäure ab. Da aber die Zwischenglieder: die Oxysalicylsäure und die Protocatechusäure nur isomer und nicht identisch sind, so hat es etwas Befremdendes, dass sich die Endglieder wieder vollständig gleichen.

Salicylsäure	$C_7H_6O_3$	Paraoxybenzoësäure,
Oxysalicylsäure	$C_7H_6O_4$	Protocatechusäure,
Gallussäure	$C_7H_6H_5$	Gallussäure.

Der Verf. bemerkt bei dieser Gelegenheit, dass Carbohydrochinonsäure, die durch Schmelzen der Chinasäure mit Aetzkali (vergl. Gräbe's Unters. Ann. Ch. Pharm. 138, 203 oder d. Zeitschr. N. F. 2, 360) gewonnen war, sich nach Reactionen, Schmelzpunct und Krystallform in nichts von Protocatechusäure unterschied, zu deren Bereitung einmal Piperinsäure, ein andermal Nelkenöl gedient hatte. Es verlief ferner die Reaction des Jodwasserstoffs auf Protocatechusäure im zugeschmolzenen Rohr bei 140° unter Bildung desselben Productes, welches Gräbe (Ann. Ch. Pharm. 139, 145 oder d. Zeitschr. N. F. 2, 556) aus der Carbohydrochinonsäure beim Erhitzen derselben mit Mineralsäuren erhalten hat. Neben viel Kohlensäure war ein, durch Aether ausziehbares, durch Destillation für sich rectificirbares, krystallinisch erstarrendes Oel von dem C und H-Gehalt, der der Formel $C_6H_6O_2$ entspricht, entstanden, welches nach Schmelzpunct und Eisenreaction ein Gemisch von Hydrochinon und Oxyphensäure gewesen sein musste.

Vorläufige Notiz über die Demonstration der Bildung von Anilinfarben.

Von C. D. Braun.

Um die Bildung von Anilinfarben im Kleinen auf einfache Art zu demonstriren, empfehle ich folgendes Verfahren.

Man giebt in ein Proberöhrchen etwa 5 Cc. *reine* concentrirte Schwefelsäure und fügt hierauf 1/2 bis 1 Cc. verdünnte schwefelsaure Anilinlösung hinzu. Lässt man nun die Auflösungen verschiedener Oxydationsmittel, z. B. von chlorsaurem Kalium, salpetersauren Kalium, unterchlorigsaurem Natrium, Chromsäure oder Bichromat, Jodsäure, Wasserstoffhyperoxyd u. s. w. in verdünntem Zustande hinzufliessen, so bildet sich an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeitsschichten eine ganz characteristische Färbung, die sich nach kurzem Schütteln der gesammten Flüssigkeit mittheilt. Chlorsäure und unterchlorige Säure z. B. zeigen eine schöne blaue Färbung, Salpetersäure ein prächtiges Carmoisinroth, Chromsäure eine violette Färbung u. s. w.

Die Nüancen der Farben variiren je nach der Concentration der Flüssigkeiten. — Ich beabsichtige die hier zur vorläufigen Notiz gebrachte Methode auf eine Reihe anderer Oxydationsmittel und insbesondere auch noch auf Nitrokörper anzuwenden, indem es mir nicht unwahrscheinlich erscheint, dass dieselbe für die organische Chemie von noch weiterem Interesse sich erweisen werde. Noch mit Spuren der verschiedenen sauerstoffabgebenden Körper lassen sich auf ge-

nannte Art Färbungen erzielen, so dass man hierauf Reactionen zur Erkennung jener für gewisse Fälle gründen kann. Wie man z. B. Spuren von Salpetersäure in verschiedenen Gewässern u. s. w. mit Leichtigkeit und Sicherheit erkennt, werde ich in der Kürze im ersten Hefte der Zeitschr. f. analyt. Chemie, Jahrg. VI beschreiben.

Ueber die Verbindung des Bittermandelöls mit Essigsäureanhydrid.

Von H. Hübner.

Durch die Untersuchungen von Limpricht (d. Zeitschr. N. F. 2, 280) und Neuhof (Dissertation, Göttingen 1867) ist festgestellt worden, dass das Diessigsäurebenzol, aus Bittermandelölchlorid und essigsaurem Silber dargestellt, dasselbe ist, welches man aus gechlortem Toluol ($C_6H_5CHCl_2$) auf gleiche Art erhalten kann. Dagegen ist die Frage unentschieden, ob diese Verbindung auch mit jener gleich ist, welche Geuther (Ann. Ch. Pharm. 106, 249) zuerst aus Bittermandelöl und Essigsäureanhydrid erhalten hat.

Geuther beschreibt seine Verbindung als ein Oel, während die oben angeführte Verbindung sehr schön krystallisirt. Der Beweis der Gleichheit derartiger Verbindungen ist bis jetzt nur für die entsprechenden Acroleinverbindungen versucht worden, aber nicht vollständig gelungen. Bei den vielen Fällen von Isomerie, die man jetzt kennt, ist es gewiss nöthig, derartige Fälle genau zu prüfen. Der hier zu beschreibende Versuch wird nun zeigen, dass die nach dem Verfahren von Geuther erhaltene Verbindung genau dieselbe ist, welche C. Wicke, Limpricht und Neuhof erhalten haben.

Erhitzt man Bittermandelöl mit einer reichlichen Menge von Essigsäureanhydrid längere Zeit auf 150° und wäscht die erhaltene Verbindung darauf mit Wasser und Kalilauge, so scheidet sich ein in Wasser unlösliches Oel ab, wie es Geuther beschrieben hat, das auch beim Abkühlen nach sehr langer Zeit nicht erstarrt. Bringt man zu diesem Oel aber nur den kleinsten Splitter von Diessigsäurebenzol, so erstarrt das Oel augenblichlich zu einer Krystallmasse. Diese Masse drei- bis viermal aus Aether umkrystallisirt, bildet schöne Krystallplatten neben Schwalbenschwanzkrystallen, schmilzt bei 44—45° (43—44° Neuhof) und bleibt nach dem Schmelzen sehr lange flüssig. Eine genau stimmende Verbrennung führte zu folgender Zusammensetzung $C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$.

Ich bin damit beschäftigt diese Verbindungen der Aldehyde noch in anderer Richtung zu untersuchen.

Vorläufige Notiz über das Phenylenbraun.

Von H. Caro und Peter Griess.

Nach den übereinstimmenden Beobachtungen mehrerer Chemiker (Hofmann, Martius, Holle) wird das von Hofmann entdeckte β-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ [1]), bei Einwirkung von salpetriger Säure, unter Bildung einer braunen Substanz zersetzt. Wir haben uns überzeugt, dass die Natur dieser Substanz verschieden ausfällt, je nach den Bedingungen, welche bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Phenylendiamin eingehalten werden. Während dieselbe nämlich in gewissen Fällen indifferent und amorph erhalten wird, zeigt sie sich, unter andern Umständen gebildet, krystallinisch und von basischer Natur. Diese basische Substanz ist durch ihre Eigenschaft, intensiv gelbbraun zu färben, besonders ausgezeichnet, und Versuche, welche in der bekannten Fabrik von Roberts, Dale & Comp. in Manchester angestellt wurden, ergeben, dass dieselbe einer technischen Verwendung fähig sei. In Folge dessen wurde die Darstellung dieses Farbstoffs im Grossen, von einem von uns, in genannter Fabrik durchgeführt, und seit ungefähr einem Jahre findet er sich, unter dem Namen Phenylenbraun, im Handel. Es kann natürlich nicht in unserer Absicht liegen, die fabrikmässige Darstellung des Phenylenbrauns hier ausführlicher zu beschreiben, wir glauben aber, dass die Principien derselben sich aus den nachfolgenden Angaben hinlänglich ergeben werden.

Versetzt man eine kalte, verdünnte und *völlig neutrale* Lösung des salzsauren Phenylendiamins nach und nach mit einer gleichfalls neutralen Lösung eines salpetrigsauren Salzes, so scheidet sich sofort eine krystallinische dunkelrothe Masse aus. Wird diese hinreichend mit Wasser gewaschen und dann mit concentrirter Salzsäure behandelt, so wird sie anfänglich gelöst, alsbald aber sondert sich ein theerartiges Gerinnsel ab, welches eine Verbindung des Farbstoffs mit Salzsäure ist. Diese Salzsäure-Verbindung wird von der Mutterlauge getrennt, einige Male mit verdünnnter Salzsäure gewaschen, darauf in Wasser gelöst und die Lösung mit Ammoniak versetzt, welches den Farbstoff als braune krystallinische Masse ausfällt.

Der so dargestellte Farbstoff wird in wässriger Lösung von der thierischen Faser ohne Anwendung von Beizmitteln aufgenommen und ertheilt derselben eine gelbe oder rothgelbe Farbe, die aber durch längere Einwirkung der Luft, oder sofort durch Eintauchen in verdünnte Salzsäure, in ein reiches Rothbraun übergeht. Verwendet man den Farbstoff in Verbindung mit Säuren, so können verschiedene Farbentöne erhalten werden, je nach der Natur der Säure und der Concentration der Lösung. So erhält man z. B. vermittelst concentrirter Lösungen der Verbindung des Farbstoffs mit Essigsäure ein intensives

1) Durch Reduction von Dinitrobenzol erhalten.

Rothbraun, während dieselbe Verbindung in verdünnter Lösung gelbbraun färbt.

Das Phenylenbraun ist kein einfacher Körper; es besteht vielmehr aus einem Gemische drei verschiedener Basen, von denen allerdings zwei nur in sehr geringer Quantität vorhanden sind. Wir haben bis jetzt nur die dritte Base, welche bei weitem die Hauptmasse bildet, etwas näher untersucht und wir wollen die dabei erhaltenen Resultate im Nachstehenden kurz mittheilen.

Die Abscheidung dieser Basse aus dem rohen Phenylenbraun lässt sich am besten durch wiederholtes Auskochen des letztern mit Wasser bewerkstelligen. Die beiden ersten Basen bleiben dabei fast vollständig ungelöst[1]), während die dritte Base aufgenommen wird und beim Erkalten der Lösung sich in warzigen Krystallen wieder ausscheidet. Durch öfteres Umkrystallisiren, zunächst aus heissem Wasser und dann aus verdünntem Alkohol, erhält man sie vollständig rein. Sie krystallisirt, wie eben erwähnt, in Warzen oder auch in lanzenförmigen Blättchen von gelbbrauner Farbe. In heissem Wasser ist sie schwer löslich und fast unlöslich in kaltem; von Alkohol und Aether dagegen wird sie schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen. Sie schmilzt bei 137° und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Bildung eines gelben Rauches. Die Analyse dieser Base gab Zahlen, welche zu der Formel $C_{12}H_{13}N_5$[2]) führten, und ihre Bildung kann demnach durch nachstehende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\underset{\beta\text{-Phenylendiamin.}}{2C_6H_8N_2} + NHO_2 = \underset{\text{Neue Base.}}{C_{12}H_{13}N_5} + 2H_2O.$$

Die Base des Phenylenbrauns zeigt in vielen ihrer Eigenschaften eine ungemeine Uebereinstimmung mit der kürzlich von einem von uns, in Gemeinschaft mit Dr. C. A. Martius, beschriebenen Base des Anilingelbs und auch die Bildung der letztern, vermittelst der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin, kann durch eine der obigen ganz analoge Gleichung ausgedrückt werden:

$$\underset{\text{Anilin.}}{2C_6H_7N} + NHO_2 = \underset{\text{Base des Anilingelbs.}}{C_{12}H_{11}N_3} + 2H_2O\text{[3]}).$$

Es ist desshalb wohl nicht zu bezweifeln, dass diesen beiden Basen auch eine ähnliche Constitution zukommt. Da sich nun aber die Base des Anilingelbs am einfachsten als Amidoazobenzol (Amidodiphenylimid) $C_{12}H_9(NH_2)N_2$, auffassen lässt, so kann die Base des Phenylenbrauns folgerichtig als Triamidoazobenzol (Triamidodiphenylimid) $C_{12}H_7(NH_2)_3N_2$ betrachtet werden.

---

1) Diese ungelöst bleibenden Basen sind beide amorph. Sie unterscheiden sich durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Alkohol und können desshalb vermittelst des letztern von einander getrennt werden.

2) C = 12; O = 16.

3) Das Diazo-Amidobenzol $\left\{\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_6H_5(NH_2)\end{matrix}\right\}$ entsteht bekanntlich nach ganz derselben Gleichung; allein mit diesem Körper hat die Base des Phenylenbrauns durchaus nichts gemein.

Das Triamidoazobenzol ist eine zweisäurige Base.

Salzsaures Triamidoazobenzol $C_{12}H_7(NH_2)_3N_2 + 2HCl$. Triamidoazobenzol löst sich in verdünnter Salzsäure mit tief gelbrother Farbe. Setzt man zu dieser Lösung, nachdem sie vorher auf dem Wasserbade genügend eingeengt ist, concentrirte Salzsäure, so scheidet sich dieses Salz in rothbraunen Warzen aus.

Das *Platindoppelsalz* $C_{12}H_7(NH_2)_3N_2,2HCl,2PtCl_2$ ist ein braungelber, kaum krystallinischer Niederschlag.

Das Triamidoazobenzol bildet wie das Amidoazobenzol eine Silberverbindung. Man erhält dieselbe als einen gelben Niederschlag, wenn man zur alkoholischen Lösung der freien Base Silberlösung setzt. Ihre Zusammensetzung haben wir noch nicht ermittelt.

Ueber weitere Verbindungen des Triamidoazobenzols und namentlich auch über seine Zersetzungsproducte, sowie über eine mit demselben wahrscheinlich isomere Base, die auf gleiche Weise aus dem α-Phenylendiamin entsteht, hoffen wir später zu berichten.

Vorläufige Notiz über Buchenholzkreosot.

Von Dr. Eduard Probst.

Durch Schmelzen von Buchenholzkreosot mit überschüssigem Kaliumhydroxyd habe ich, neben andern Producten, einen Körper erhalten, der sich durch die Analyse und seine Eigenschaften als Brenzkatechin zu erkennen giebt.

Ausführlichere Mittheilungen über diesen Gegenstand behalte ich mir vor.

Berlin, 1. April 1867.

Vorläufige Notiz über eine Darstellungsweise des Pyrrols und eine aus diesem hervorgehende Säure.

Von Martin Goldschmidt.

Ich habe die Darstellung des Pyrrols auf die Weise vorgenommen, dass ich schleimsaures Ammoniak mit Glycerin in einer Retorte auf 180—200° erhitzte. Bei dieser Temperatur findet die Spaltung des schleimsauren Ammoniaks in kohlensaures Ammoniak und Pyrrol, welches in die Vorlage destillirt, in sehr regelmässiger Weise statt, so dass diese Methode eine grössere Ausbeute und ein reineres Product giebt, als die der trocknen Destillation.

Bei Behandlung von Pyrrol mit Silberoxyd findet Reduction des letzteren statt. Es wird dadurch eine wohl characterisirte Säure gebildet, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist, mit Silber und Blei schwer lösliche Verbindungen giebt und beim Erhitzen in Nadeln sublimirt.

Weitere Angaben über diese Säure, die über die Constitution des bis jetzt noch wenig gekannten Pyrrols nähere Auskunft zu geben verspricht, behalte ich mir vor.

Berlin, 1. April 1867.

Ueber Benzylbromid und Bromtoluol.

Von F. Beilstein.

Nach den in dieser Zeitschrift N. F. 2, 17 mitgetheilten Beobachtungen über das Verhalten des Toluols gegen Chlor, war anzunehmen, dass sich Toluol auch gegen Brom in ähnlicher Weise verhalten würde. Und in der That, lässt man Bromdampf auf siedendes Toluol einwirken, so bildet sich *Benzylbromid*[1]). Indessen lässt sich hierbei die Bildung von *Bromtoluol* nie gänzlich ausschliessen. Die Darstellung des Benzylbromids gelingt daher lange nicht so gut wie die des Chlorbenzyls.

Lässt man Brom, *bei Gegenwart von Jod*, auf Toluol einwirken, so bildet sich selbst in der Siedehitze nur *Bromtoluol*. Auf diese Weise lässt sich die Bildung des Brombenzyls vermeiden, welches sonst stets neben Bromtoluol entsteht. Wie Fittig richtig bemerkt (d. Zeitschr. N. F. 2, 116), reizt der Dampf des Bromtoluols keineswegs, wie Kekulé angiebt (Ann. Ch. Pharm 137, 192), zu Thränen. Kekulé's Präparat war offenbar noch durch Benzylbromid verunreinigt. — Durch Behandeln des rohen Bromtoluols mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak oder Schwefelkalium lässt sich das Bromtoluol leicht reinigen.

Aus dem Obigen erklären sich in einfachster Weise die letzten Beobachtungen Cannizzaro's (Ann. Ch. Pharm. 141, 198). Er hatte stets mit einem Gemenge von Benzylbromid und Bromtoluol gearbeitet, in welchem natürlich vorwiegend Bromtoluol enthalten war.

Ich glaubte anfangs die Bildung von *Dibenzyl* (Fittig, diese Zeischr. N. F. 2, 312), beim Behandeln des Bromtoluols mit Natrium, spreche für die Gegenwart des Brombenzyls im rohen Bromtoluol. Fittig findet aber jetzt (d. Zeitschr. N. F. 3, 119), das sich hierbei nicht Dibenzyl, sondern *Stilben* $C_{14}H_{12}$ bilde und er schreibt die Bildung desselben einer secundären Zersetzung des Bromtoluols zu:

$$4C_7H_7Br - 4Br = C_{14}H_{12} + 2C_7H_8.$$

---

1) Vergl. Kekulé, Lehrb. d. organ. Chem. 2, 563 — Grimaux u Lauth, Bullet. soc. chim. 1867, 1.

Die Versuche Limpricht's (d. Zeitschr. N. F. 2, 281) beweisen aber, dass Stilben kein Zersetzungsproduct des Chlortoluols, sondern des Chlorbenzyls ist. Die Bildung des *Stilbens* bei der Zerlegung des Bromtoluols dürfte daher doch der Gegenwart von etwas Brombenzyl zuzuschreiben sein.

Beiträge zur Kenntniss des Wolframs und seiner Verbindungen.

Von Emil Zettnow.

(Pogg. Ann. 130, 16.)

Der Verf. versuchte zur *Aufschliessung des Wolfram-Minerals* concentrirte Schwefelsäure zu verwenden, in der Hoffnung, bei der Temperatur, die der hohe Siedepunct der Schwefelsäure erlaubt, eine vollständigere Zersetzung des Minerals zu erzielen, als es bei der Anwendung von Königswasser möglich ist. Die Resultate waren ungünstig, in derselben Zeit wurde bei Anwendung entsprechender Mengen Königswasser und Schwefelsäure, durch letztere nur halb so viel Wolframsäure abgeschieden, als durch erstere. Zur Verarbeitung von grösseren Quantitäten des Minerals empfiehlt der Verf. besonders die Methode des Aufschliessens mit kohlensaurem Natron, ohne Zusatz von Salpeter. Er mischte 3 Th. feingepulvertes Erz mit 1 Th. kohlensaurem Natron und schmolz das Gemisch in einem eisernen Tiegel zusammen. (Am besten wendet man doppelt kohlensaures Natron an und zwar von diesem einen Ueberschuss, der aus einer Glühverlustbestimmung zu berechnen ist.) Nach langsamem Anheizen giebt man den Tiegeln $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden helle Rothgluth, rührt die ohne Schaum geschmolzene Masse mit einem starken Eisendraht um und giesst auf eine Eisenplatte aus. Die erkaltete Schmelze wird zerstossen, mit heissem Wasser ausgezogen und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Zuerst erhält man Krystalle von neutralem wolframsauren Natron ($NaO.WoO_3$ + 2 aq.). Die alkalische Mutterlauge wird mit Salpetersäure neutralisirt und liefert beim Eindampfen einige Krystallisationen des sauren Salzes $NaO.7WoO_3$ + 16 aq. Die Mutterlauge von diesem Salze fällt man am besten mit Chlorcalcium aus. Der in Wasser nicht lösliche Theil des Schmelze besteht aus Oxyden des Eisens und des Mangans und enthält alle im Mineral vorkommende Niobsäure. — Um aus diesen Natronsalzen die Säure abzuscheiden, schlägt der Verf. zwei verschiedene Wege ein. Nach einer Methode trägt er eine gesättigte Lösung des sauren Salzes in ein Gemisch von gleichen Theilen roher Salzsäure und Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt ist. Durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure bekommt man die Säure leicht rein, von schön orangegelber Farbe. Die so abgeschiedene Wolframsäure löst sich

leicht in Ammoniak, ist aber so voluminös, dass sie schwer auszuwaschen ist. Eine dichtere Fällung von Wolframsäure bekommt man durch Uebergiessen von 1 1/2 Th. des neutralen oder 3 Th. des sauren Salzes mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure, Erhitzen bis zur beginnenden Verdampfung der Schwefelsäure und Ausziehen des beim Erkalten sich bildenden Salzkuchens mit Wasser. Die so erhaltene Säure löst sich leicht in kohlensauren Alkalien, aber nicht in Ammoniak, sie setzt sich rasch zu Boden und hat eine grün-gelbe Farbe. Durch schwaches Ansäuern des Waschwassers verhindert man ein Milchigwerden der über der Säure stehenden Flüssigkeit.

Als zweite Aufgabe stellte sich der Verf. die *maassanalytische Bestimmung der Wolframsäure.* Zuerst suchte er die blaue Farbe, die bei der Reduction der Wolframsäure durch Zink und Salzsäure auftritt, durch Oxydationsmittel von bekanntem Gehalte aufzuheben. Er wandte chromsaures Kali und Chamäleon an, kam aber zu keinem günstigen Resultate, weil die durch die Wirkung des Zinks entstehende Oxydationsstufe des Wolframs keine constante Zusammensetzung hat; diese ist besonders bedingt durch die mehr oder weniger lange Wirkung des Zinks. — Im essigsauren Blei fand der Verf. eine Substanz, die zur maassanalytischen Bestimmung der Wolframsäure geeignet ist. Man wendet hier am besten eine Zehntel normale Lösung des im Handel vorkommenden essigsauren Bleies ($PbO.\bar{A}e + 2$ aq.) an. Die wässrige Lösung der Wolframsalze, oder bei unlöslichen Verbindungen den wässrigen Auszug der Schmelze mit kohlensaurem Natron, säuert man schwach mit Essigsäure an, erhitzt zum Kochen und setzt so viel Bleilösung zu, bis kein Niederschlag durch ferneren Zusatz von Blei entsteht. Das wolframsaure Blei setzt sich rasch ab, man kann aber auch immer Proben abfiltriren und diese mit Bleilösung prüfen. Nach den angeführten Beleganalysen liefert die Methode sehr scharfe Resultate.

Zur *Bestimmung des Atomgewichtes* vom Wolfram analysirte der Verf. wolframsaures Eisenoxydul und wolframsaures Silberoxyd. Das wolframsaure Eisenoxydul ($FeO.WoO_3$) bekam er durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Th. wasserfreiem nertralem wolframsauren Natron mit 2 Th. wasserfreiem Eisenchlorür und 2 Th. Chlornatrium in einem Porcellantiegel. Man füllt den Ofen, nachdem der Tiegel zum Glühen erhitzt ist, mit kleinen Coaksstücken an, bringt diese zum Glühen und lässt sie langsam verbrennen, indem man die Züge des Ofens fast ganz schliesst. Nach 1 Stunde schliesst man den Ofen ganz und lässt den Tiegel dann 7—8 Stunden ruhig stehen. Beim Behandeln der erkalteten geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt das wolframsaure Eisenoxydul in 5—6 Mm. langen schwarzen Krystallen zurück, die durch wiederholtes Schlämmen und abwechselnde Behandlung mit verdünnter Salzsäure und kohlensaurem Natron gereinigt werden. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, Ausziehen mit Wasser, Lösen des Eisenoxyds in Salzsäure, Reduciren mit Zink und Titriren mit Chamäleon wurde das Eisen bestimmt und daraus das Atomgewicht des Woframs

berechnet. — Neutrales wolframsaures Natron giebt mit salpetersaurem Silber einen gelblichen Niederschlag, der bei Luftabschluss gewaschen und getrocknet ein fast weisses, amorphes Pulver darstellt. Dasselbe schmilzt noch unter Rothgluth zu einem hyacintrothen Liquidum, das beim Erkalten zu einer gelben krystallinischen Substanz gesteht. Nur das amorphe Salz wurde analysirt und zwar durch Kochen mit einer Kochsalzlösung und nachheriges Wiegen des Chlorsilbers. Auch durch kochende Salpetersäure wird das Salz zersetzt, die abgeschiedene Wolframsäure bewirkt dann aber ein so heftiges Stossen, dass ein Verlust kaum zu vermeiden ist. Die Analyse des Eisensalzes führte zu dem Atomgewicht 92,038 für das Wolfram, die des Silbersalzes zu 91,924. Der Mittelwerth ist 91,976 oder 92.

Zur Isolirung von *metallischem Wolfram* fand der Verf. zwei neue Wege. Das durch Glühen eines Gemisches von Wolframsäure und Natrium unter einer Decke von Kochsalz dargestellte Metall ist ein schwarzgraues, an der Luft sich rasch oxydirendes Pulver. In derselben Form erhielt der Verf. das Wolfram, als er einen starken galvanischen Strom auf geschmolzenes wolframsaures Natron wirken liess. Er benutzt den Platintiegel, der die geschmolzene Masse enthielt, als Kathode und führte in die Masse einen Eisendraht als Anode ein. An dem Eisen schied sich neben Natrium Wolfram ab. — Cyankalium löst Wolframsäure auf unter Entwicklung von Cyan, ohne Wolfram zu reduciren. Beim Glühen des Ammoniaksalzes, giebt der Verf. an, erhielt er einmal aus sechsseitigen tafelförmigen Krystallen eine tief indigblaue Wolframsäure (?). — Krystallisirte wasserfreie Wolframsäure bekam Verf. zufällig bei vollständiger Reduction der Wolframsäure durch Wasserstoffgas. Sie bildete dabei glänzende mikroskopische Quadratoctaëder, war durchsichtig, besass eine olivengrüne Farbe, die beim jedesmaligen Erhitzen orange wurde und zeigte ein spec. Gewicht von 7,232 (gefällte Wolframsäure 7,160). — Die aus wolframsaurem Natron durch concentrirte Schwefelsäure gefällte Wolframsäure besitzt nach dem Trocknen bei 50° die Zusammensetzung $2WoO_3 + aq.$; bei 120—130°: $3WoO_3 + aq.$ und bei 200°: $4WoO_3 + aq.$ — Wolframsaures Natron giebt, in eine Flamme gebracht, nur das Natriumspectrum. Die schärfste Reaction auf Wolframsäure ist die Bildung des unlöslichen Bleisalzes. Eine Lösung, die 1 Th. Wolframsäure an Kali gebunden in 40,000 Th. Wasser enthielt, zeigte noch ein deutliches Opalisiren bei Zusatz der Bleilösung (1 Th. Wolframsäure in 20,000 Th. Lösung wird durch Zink nicht mehr nachgewiesen). — Nicht alle Säuren fällen die Wolframsäure aus ihren Lösungen. Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure fällen weisses Hydrat in der Kälte, in der Wärme gelb. Nicht gefällt wird die Wolframsäure durch Oxalsäure, schweflige Säure, Jodwasserstoffsäure, Weinsäure und Blausäure. Die Gegenwart dieser Säuren hindert aber die Fällung durch andere Säuren nicht. Essigsäure und Phosphorsäure jedoch verhindern die Fällung, erstere namentlich in siedender Lösung.

Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns. Von Dr. C. Neubauer und Dr. J. Vogel. Fünfte vermehrte und verbesserte Auflage. Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag. Preis 2 Thlr. 16 Ngr.

Wenn ein Buch, dessen Inhalt nur für einen so verhältnissmässig kleinen Leserkreis berechnet ist, wie das vorliegende, eine fünfte Auflage erlebt, so ist das ein so gewichtiges Zeichen für seine Güte, dass es wohl kaum einer weiteren Empfehlung bedarf. Alle Diejenigen, welche sich mit Harnuntersuchungen beschäftigen, werden in dem Buche jede gewünschte Auskunft finden, denn auch bei dieser neuen Auflage sind die Verf. bestrebt gewesen, das Buch, in seinem sachlichen Theile wenigstens, auf der Höhe der Wissenschaft zu erhalten. Selbst die allerneuesten Untersuchungen haben noch Berücksichtigung gefunden. Den chemischen Formeln sind freilich noch die alten Atomgewichte zu Grunde gelegt, aber wir können den Verf. daraus keinen grossen Vorwurf machen, weil einerseits die chemischen Formeln in einem Werke wie dieses, überhaupt von untergeordneter Wichtigkeit sind und weil andererseits die Resultate der neueren Forschungen in dieser Hinsicht gerade in die Kreise, für welche das Buch hauptsächlich bestimmt ist, noch sehr wenig Eingang gefunden haben. Tadeln müssen wir es indessen, wenn die Verf. statt der rein empirischen Formeln, die offenbar genügt hätten, dualistische Formeln, wie $C_6H_5O_5 + HO,C_4H_3O_3 + HO,C_8H_7O_3 + HO$ u. s. w. schreiben und die Atomcomplexe $C_6H_5O_5, C_8H_7O_3$ u. s. w. als die eigentlichen wasserfreien Säuren bezeichnen. Das entspricht denn doch gar zu wenig dem augenblicklichen Standpuncte der Wissenschaft! Auf die Constitution der Verbindungen und ihre darauf basirten theoretischen Formeln gehen die Verf. im Allgemeinen nicht näher ein. Wir billigen das vollständig, indem wir glauben, dass solche Betrachtungen dem Zwecke des Buches fern liegen. Deshalb aber hätten wir auch gewünscht, dass die Verf. hierin consequent geblieben wären und ihre Leser verschont hätten mit solchen theoretischen Betrachtungen wie z. B. S. 32: „Durch Einwirkung von Glycocoll-Zinkoxyd (amidoessigsaures Zinkoxyd) auf Chlorbenzoyl regenerirte Dessaignes die Hippursäure, *so dass sich letztere als Benzoësäure auffassen lässt, worin* 1 *Atom Wasserstoff durch das Radical der Amidoessigsäure, also des Glycocolls vertreten ist* $C_{14}\begin{cases} H_5 \\ C_4\begin{cases} H_2O_2 \\ NH_2 \end{cases} \end{cases} O_4$." F.

Ueber die Bromderivate der Gallussäure, Pyrogallussäure und Oxyphensäure. Von H. Hlasiwetz. — Die genannten drei Säuren bromiren sich gleich der Protocatechusäure sehr leicht durch einfaches Zusammenreiben mit Brom in einer Reibschale. Nachdem man einen kleinen Ueberschuss an Brom hinzugebracht hat, erwärmt man die Schale auf dem Wasserbade und hat, nachdem alles Flüchtige verjagt ist, etwas gefärbte, zu Pulver zerreibliche Massen, die blos umkrystallisirt zu werden brauchen, um völlig rein zu sein. Hierzu genügt bei der Bromgallussäure und Brompyrogallussäure siedendes Wasser; für die Bromoxyphensäure muss verdünnter Alkohol angewendet werden.

Die *Bromgallussäure* $C_7H_4Br_2O_5$ schiesst in monoklinoëdrischen Krystallen von den beim Gyps oft beobachteten Formen an. Sie haben einen Stich ins Bräunliche und lösen sich in kaltem Wasser schwer, in heissem sehr leicht. Die Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid prächtig violettblau, mit Ammoniak feuerroth, später braun. Mit Barytwasser entsteht ein Niederschlag, der sich beim Schütteln schön indigoblau färbt. Bei einem Versuche, die Bromgallussäure durch Kali in eine Oxysäure überzuführen, entstand in Folge jener sonderbaren Rücksubstitution des Broms durch Wasserstoff, die Lautemann auch bei der Dijodsalicylsäure beobachtet hat (Ann. d. Ch. 120, 319), wieder eine gewisse Menge Gallussäure, und es muss darum die Reaction unter anderen Bedingungen wiederholt werden.

Brompyrogallussäure $C_6H_3Br_3O_3$ bildet glänzende flache Nadeln des rhombischen Systems von lichter Lederfarbe, die sich etwas schwerer als die Bromgallussäure, aber doch vollständig in heissem Wasser lösen und sofort wieder beim Auskühlen anschiessen. Ihre Reactionen gegen die genannten Reagentien sind fast genau dieselben wie die der vorigen Verbindung. Die Brompyrogallussäure enthält dieselbe Menge Brom wie das Bromphloroglucin, der Verf. beabsichtigt eine Reihe vergleichender Versuche über die Zersetzungen der beiden isomeren Verbindungen vorzunehmen.

Die *Bromoxyphensäure* ist $C_6H_2Br_4O_2$. Sie ist in Wasser unlöslich, aus verdünntem Weingeist sehr krystallisationsfähig, und erscheint in lichtröthlich bräunlichen Nadeln des rhombischen Systems. Ihre Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung, mit Aetzkali wird sie goldgelb, mit Barytwasser entsteht eine gelbliche gelatinöse Fällung. Aus der Einwirkung des Kali's auf die Bromoxyphensäure wäre eine Säure von der Formel der Aconitsäure $C_6H_6O_6$ zu erwarten gewesen. Wahrscheinlich in Folge einer tiefer greifenden Spaltung erhielt der Verf. jedoch Essigsäure und Oxalsäure. (Akad. z. Wien. 55 [1867].)

Ueber die Glutaminsäure. Von H. Ritthausen. — Schon vor einiger Zeit gab Werther[1]) Mittheilungen über diese Säure, namentlich in Bezug auf ihre krystallographischen Eigenschaften; der Verf. liefert jetzt auch Näheres über die chemischen Beziehungen dieses Körpers. — 2 Th. des beim Auskochen von Weizenkleber mit Alkohol ungelöst gebliebenen, nachher im Wasserbade getrockneten Theiles (Pflanzenfibrin) wurden mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure und 13 Th. Wasser 20—24 Stunden in einem Gefässe gekocht, das mit aufsteigendem Kühler verbunden war, die Lösung abfiltrirt, mit Kalkmilch übersättigt, Gyps und Kalk auf einem Filter gesammelt, das Filtrat auf $^2/_3$ seines Volums eingedampft, mit Oxalsäure von Kalk, mit kohlensaurem Blei von Oxalsäure, mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und endlich zur Krystallisation verdampft. Die erste Krystallisation hinterliess beim Auflösen in Wasser Tyrosin, aus der Lösung kamen nachher die von Werther beschriebenen Krystalle, die Mutterlauge endlich lieferte neben der Glutaminsäure auch Leucin. Von letzterem kann die Säure leicht gereinigt werden durch schwaches Erwärmen mit 30proc. Alkohol, in dem das Leucin leicht, die Säure schwer löslich ist. Bei der Darstellung aus Pflanzenfibrin war die Ausbeute eine sehr geringe, 1 Pfund Pflanzenfibrin lieferte 6—7 Grm. Glutaminsäure. Besser war das Verhältniss bei Anwendung von Mucedin, welches, ebenso behandelt, 30 Proc. der neuen Säure gab. — 1 Th. Glutaminsäure verlangt zu ihrer Lösung 100 Th. Wasser von 16°, 302 Th. 32proc. und 1500 Th. 80proc. Alkohol. Die Lösungen reagiren sauer und treiben aus kohlensauren Salzen Kohlensäure aus. — Die beschriebenen Krystalle sind wasserfrei, bei 130° färben sie sich gelb, bei 135 - 140° schmelzen sie und erstarren später sehr langsam krystallinisch. Die trockne Säure ist geruchlos, da aber die wässrige Auflösung beim Erwärmen einen eigenthümlich sauren Geruch verbreitet, so scheint die Glutaminsäure etwas flüchtig zu sein. Die Analyse führte zu der Formel $C_5H_9NO_4$ und die Analyse des Cu-, Ba- und Ag-Salzes zeigte, dass die Säure einbasisch ist. Die Salze krystallisiren theils gar nicht, theils sehr schwer. Die Alkalisalze erhielt der Verf. in kleinen Krystallen, aber die Combinationen mit den alkalischen Erdmetallen, mit Cu und Ag waren nicht krystallinisch zu bekommen; alle Salze sind in Wasser löslich. — Dass der Verf. es hier in der That mit einer Aminsäure zu thun hatte, zeigte namentlich ihr Verhalten gegen salpetrige Säure. Leitet man salpetrige Säure in eine wässrige Lösung der Glutaminsäure, so entweicht Stickgas und schüttelt man nach Beendigung der Gasentwicklung die Lösung mit

---

1) Vergl. diese Zeitschr N. F. 3, 93. Brb.

Aether, so hinterlässt der ätherische Auszug beim Verdunsten einen syrupösen, stickstofffreien Rückstand von saurer Reaction. Diese neue Säure wird durch Blei bei Gegenwart von Ammoniak gefällt und der organische Theil dieses Niederschlags hat eine Zusammensetzung, die nahezu durch die Formel $C_8H_8O_8$ ausgedrückt wird. Es scheint hier eine zweibasische, der Aepfelsäure homologe Säure entstanden zu sein. Näheres darüber behält sich der Verf. vor. (Journ. pr. Chem. 99, 454.)

Untersuchung über einige Bestandtheile des Roggensamens. Von H. Ritthausen. — Der Verf. untersuchte die Proteïnstoffe des Roggens und fand hierbei zwei stickstoffhaltige Substanzen: Para-Caseïn und Mucedin.

Para-Caseïn, Gluten-Caseïn (Legumin). Uebergiesst man feines Roggenschrot mit viel Wasser, das in 100 Th. 2 Th. Kaliumhydrat enthält, rührt in den ersten 24 Stunden häufig um, lässt dann 3—4 Tage bei 1—2° stehen, zieht die bräunlich-gelbe klare Flüssigkeit vom Bodensatze ab und säuert mit Essigsäure schwach an, so bekommt man einen grauweissen, schleimigen Niederschlag, der nach dem Absetzen von der Mutterlauge befreit, durch Waschen mit absolutem Alkohol wasserfrei gemacht und endlich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet eine gelblich graue Farbe und einen erdigen Bruch besitzt. Die Verbrennung zeigte, dass diese Substanz fast genau in ihrer Zusammensetzung übereinstimmt mit dem Para-Caseïn des Weizenklebers und mit dem Legumin. — In Wasser und Weingeist quillt der Körper auf, löst sich aber nicht. Feucht der Luft ausgesetzt, wird er braun. Verdünnte Kalilauge löst ihn leicht auf. Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. löst ihn theilweise unter Bildung von gelben Flocken. Concentrirte Salzsäure löst das Para-Caseïn mit brauner Farbe auf. Durch Wasserzusatz werden aus der Lösung braune Flocken gefällt. In verdünnter Essigsäure löst es sich leicht, wird aber durch Neutralisation mit Kali und Ammoniak gefällt. Schwefelsäure, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, löst die Substanz zu einer klaren braunen Flüssigkeit. — Aus der kalihaltigen Lösung hat der Verf. durch Zusatz von Metallsalzen Combinationen des Para-Caseïns mit Metalloxyden erhalten, so namentlich mit Magnesia und mit Kalk.

Mucedin. Feines Roggenbrot wird mit etwa dem gleichen Gemisch Alkohol von 82 Proc. Tr. wiederholt ausgekocht und die Lösung durch einen Spitzbeutel abgegossen. Nach 24 Stunden hat sich in der Lösung ein schleimigflockiger Niederschlag gebildet, der zur Entfernung von Fett mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen und schliesslich in 80procent. Weingeist gelöst und filtrirt wird. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten die Flocken wieder ab. Jetzt enthalten sie ausser der Proteïnsubstanz nur noch Gummi. Um auch diese zu entfernen, löst man sie in verdünnter Essigsäure und fällt partiell mit Kaliumhydrat. Der zuerst fallende Niederschlag enthält alles Gummi und die davon abgegossene Lösung liefert durch unvollständige Neutralisation mit Kali eine ganz homogene Masse, die über Schwefelsäure getrocknet spröde und von gelblicher Farbe ist. Die Reinheit dieser Substanz, namentlich die Abwesenheit von Kohlenhydraten erkennt man durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist. Nach kurzem Kochen löst sich das Mucedin darin auf mit rosarother Farbe, die mehr oder weniger braun wird, wenn Kohlenhydrate zugegen sind. Erwärmt man eine essigsaure Lösung der Substanz mit wenig schwefelsaurem Kupfer und Kalium, so färbt sie sich schön violettroth, sind Kohlenhydrate zugegen, so ist die Farbe blau. Die Elementaranalyse führte zu Zahlen, welche keinen Zweifel lassen über die Identität des Mucedins im Roggen mit dem im Weizen. — In Wasser löst sich wenig davon auf, durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird es ganz unlöslich. In 60—65 proc. Alkohol löst sich das Mucedin am leichtesten; durch Zusatz von absolutem Alkohol scheidet es sich aus der Lösung als homogene durchscheinende Schicht ab. Beim Eindampfen hinterlässt die alkoholische Lösung eine hellbraune durchsichtige Masse.

— Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht löst es vollständig beim Erhitzen, beim Erkalten scheiden sich in der gelben Lösung unreine Flocken ab. — Aus schwach essigsaurer Lösung entsteht ein Niederschlag durch salpetersaures Quecksilberoxydul.

	Para-Casein:	Mucedin:
C =	51,23	53,61
H =	6,70	6,79
N =	15,96	16,84
O =	25,07	22,26
S =	1,04	0,50

(Journ. pr. Chem. 99, 439.)

Ueber einige Doppelcyanüre. Von Fr. Reindel. — 5 Th. Ferrocyanbaryumkalium mit einer Lösung von 4 Th. Glaubersalz gekocht, geben Baryumsulfat und Ferrocyankaliumnatrium, das in *rhombischen* Krystallen von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}Na_2\\K_2\end{matrix}\right\}Cy_4.2FeCy + 16HO$, anschiesst. Nach den krystallographischen Bestimmungen von Pfaff bestehen die Krystalle aus Rhombenoctaëdern, die an zwei Paaren von Ecken durch Flächenpaare abgestumpft sind. Das Salz ist von blassgelber Farbe, verwittert an der Luft, löst sich in 1,5 Th. kaltem, leichter in warmem Wasser. Auch aus alkoholischer Lösung bekommt man obige Krystalle. Dieselbe Combination stellte der Verf. dar durch Einwirkung von Natriumhydrat auf ein Salz von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}K_2\\Na\\NH_4\end{matrix}\right\}Cy_4.2FeCy$ und durch Zersetzung von $\left.\begin{matrix}3K\\Na\end{matrix}\right\}Cy_4.2FeCy$ durch Natriumamalgam. Die von Weltzien (d. Zeitschr. N. F. 2, 29) zuerst zur Reduction von Ferridcyan zu Ferrocyan angewandte Methode benutzte der Verf. zur Darstellung einiger, früher auf anderem Wege von ihm erhaltener Salze. So realisirte er die Gleichung: $3KCy.Fe_2Cy_3 + NaHgx = \left.\begin{matrix}3K\\Na\end{matrix}\right\}Cy.2FeCy + xHg$ und $3KCy.Fe_2Cy_3 + NH_4.Hgx = \left.\begin{matrix}3K\\NH_4\end{matrix}\right\}Cy_4.2FeCy + xHg$. Ob direct durch Krystallisation zwei Ferrocyansalze sich mit einander verbinden, ein Weg, den bekanntlich Laurent zur Darstellung zusammengesetzter Ferridcyanmetalle mit Erfolg eingeschlagen hat, darüber verspricht der Verf. noch fernere Versuche. — Durch Einwirkung von Ammoniumsulfat auf das Liebig'sche Ferrocyanbaryum bekam er ein Salz, das in glänzenden quadratischen Krystallen anschoss von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}2K\\2NH_4\end{matrix}\right\}Cy_4.2FeCy + 6HO$. Die Krystalle lösen sich in 3,5 Th. Wasser. Durch Kochen mit Kali, Natron, Magnesia u. s. w. wird Ammoniak ausgetrieben und es bilden sich die entsprechenden Ferrocyanüre, in denen das Ammonium durch Kalium, Magnesium u. s. w. ersetzt ist.

(Journ. pr. Chem. 100, 6.)

Ueber einige basische Kupfersalze. Von Fr. Reindel. — In eine siedende Kupfervitriollösung liess der Verf. Kaliumhydrat fliessen. Die zuerst entstehenden schwarzen Flocken verschwanden bald und wandelten sich in einen blaugrünen Körper um. Nach Auswaschen mit heissem Wasser wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet und zeigte dann die Zusammensetzung $7CuO.3SO_3 + 7HO$, also abweichend von den basischen Salzen, die Field und Casselmann beschrieben haben. — Aehnlich wie das Sulfat verhielt sich das Chlorid beim Sieden gegen einfliessendes Kali, auch hier schied sich ein blaugrünes basisches Salz ab, das die Zusammensetzung $2CuCl.6CuO + 9HO$ zeigte. — Endlich das unter ähnlichen Verhältnissen entstehende basische Nitrat gab bei der Analyse Zahlen, die nahezu mit der von Vogel und Reinhauer gegebenen Formel $4CuO.NO_5 + 3HO$ stimmten. (Journ. pr. Chem. 100, 1.)

Ueber die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

Von Fritzsche.

(Akad. z. St. Petersburg. 1867.)

Der Körper $C_{28}H_{10}$ ist der am leichtesten rein zu erhaltende Bestandtheil der festen Masse, welche das Material zu des Verf. Untersuchungen bildete, und seine Darstellung in vollkommen reinem Zustande ist ihm vollständig gelungen. Der Körper $C_{28}H_{10}$ krystallisirt aus seinen Lösungsmitteln gewöhnlich in dünnen Blättern, welche aber niemals gewunden sind, sondern vielmehr stets eine bestimmte Krystallform haben. Am schönsten und leichtesten kann man diese Form erkennen, wenn man eine kleine Menge des Körpers auf einer Glasplatte mit einem oder einigen Tropfen Aether übergiesst; es bleibt dann beim Verdunsten des Aethers ein Fleck auf der Glasplatte zurück, welcher dem unbewaffneten Auge durchsichtig erscheint, durch das Mikroskop betrachtet, aber sich vollkommen krystallinisch erweist und namentlich an den Rändern gut ausgebildete sechsseitige Tafeln erkennen lässt. Die Durchsichtigkeit dieses Fleckes und seine krystallinische Beschaffenheit sind ein Hauptunterscheidungszeichen dieses Körpers von einem andern ihm nahestehenden, welcher leichtlöslicher in Aether ist und bei gleicher Behandlung einen weniger durchsichtigen, nicht krystallinischen Wulst am Rande bildet. Gemenge der beiden Körper, welche in allen Verhältnissen zusammenkrystallisiren, geben einen weissen, vollkommen undurchsichtigen Wulst am Rande. Beim Erkalten alkoholischer Lösungen scheidet sich der reine Körper $C_{28}H_{10}$ immer in flachen, blattartigen Tafeln aus, welche gewöhnlich eine deutliche Krystallform zeigen, und zwar entweder sechsseitige oder auch vierseitige rhombische Tafeln bilden, welche sich an die Wände des Gefässes ansetzen; der andere Körper dagegen scheidet sich in gewundenen, in der Flüssigkeit schwebenden und sie als sehr voluminöses Haufwerk fast ganz erfüllenden Blättern aus. Gemenge der beiden Körper zeigen immer dieses letztere Verhalten und bei der Betrachtung durch die Lupe schon erkennt man gewöhnlich, dass die in der Flüssigkeit schwimmenden Blätter keine gleichförmige Beschaffenheit besitzen, sondern dass auf grösseren, gewundenen, dünnen durchsichtigen Blättern Gruppen von kleinen, weniger durchsichtigen Krystallen aufsitzen. Ist der Körper $C_{28}H_{10}$ noch durch kleine Mengen von Chrysogen gelb gefärbt, was seiner Krystallisationsfähigkeit keinen Eintrag thut, so kann man ihn durch langsames Erkalten grosser Mengen alkoholischer Lösungen in bestimmbaren monoklinoëdrischen Krystallen erhalten.

Grössere aber abgerundete Krystalle des Körpers $C_{28}H_{10}$ erhielt man zuweilen beim allmäligen, freiwilligen Verdampfen seiner Lösung in Steinkohlenöl in Gefässen mit hohen Wänden.

Der Körper $C_{28}H_{10}$ ist zwar in reinem Zustande vollkommen farblos, zeigt aber ein ausgezeichnetes Farbenspiel. Um die ihm gewöhnlich hartnäckig anhängende, von einem Chrysogengehalte herrührende gelbliche Färbung zu entfernen, löst man ihn am besten in Steinkohlenöl auf, und setzt die heisse Lösung dem directen Sonnenlichte aus, wodurch sie gebleicht wird. Beim Erkalten solcher Lösungen scheidet sich nun der reine Körper in grossen Blättern ab, welche im reflectirten Lichte eine prachtvoll violettblaue Färbung, im durchfallenden Lichte dagegen eine schwach gelbliche Färbung zeigen.

Gegen das Licht zeigt der Körper $C_{28}H_{10}$ ein sehr merkwürdiges Verhalten. Setzt man eine in der Kälte gesättigte Lösung desselben dem directen Sonnenlichte aus, so beginnt in derselben sehr bald die Ausscheidung von mikroskopischen Krystallen, deren Form je nach dem Lösungsmittel verschieden erscheint. Aus der Lösung in Steinkohlenöl erhält man sechsseitige Tafeln, bei denen zwei Seitenkanten eine viel grössere Ausdehnung besitzen, so dass die Krystalle als flache Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung erscheinen; aus alkoholischer Lösung aber scheiden sich stets blattartige vierseitige, rhombische Tafeln aus, auf denen gewöhnlich gut ausgebildete kleinere compacte Krystalle aufsitzen. Beide Arten von Krystallen haben unter sich gleiche, aber ganz andere Eigenschaften als der Körper, aus dem sie entstanden sind. Sie sind fast unlöslich in allen Lösungsmitteln und verhalten sich gänzlich indifferent. Schmilzt man sie jedoch, wozu eine höhere Temperatur erfordert wird, als der Schmelzpunct des Körpers $C_{28}H_{10}$, so verwandeln sie sich wiederum vollständig in diesen Körper. Aber auch diese Eigenschaft kommt dem Körper $C_{28}H_{10}$ nicht allein zu, sondern der schon erwähnte, ihm nahestehende Körper zeigt ein ganz ähnliches Verhalten, nur scheidet sich bei ihm der Parakörper bei seiner Bildung nicht in deutlichen Krystallen aus, sondern bildet verworrene, blattartige Massen, welche die der Sonne zugekehrte Seite des Gefässes mit einer opaken Kruste bedecken. Zwar setzen sich auch die Krystalle des ersteren Parakörpers vorzugsweise an die Wände des Gefässes an, allein durch ihre schon durch die Lupe deutlich erkennbare Krystallisation gewinnt das Ganze ein anderes Ansehen. Man kann jedoch auch den zweiten Parakörper in deutlich ausgebildeten, freilich nur höchst kleinen, mikroskopischen Krystallen erhalten, wenn man ihn mit starkem Alkohol kocht und die kochend filtrirte Lösung langsam erkalten lässt, wobei er sich in flitterartigen, aus vierseitigen rhombischen Blättchen bestehenden Krystallen, freilich nur in sehr geringer Menge, ausscheidet.

Für die Darstellung des Körpers $C_{28}H_{10}$ in reinem Zustande kann der Verf. bis jetzt nur ein Verfahren angeben, welches darin besteht, das Rohproduct in Steinkohlenöl zu lösen und das, was sich dabei zuerst ausscheidet, immer wieder von Neuem aufzulösen, bis man endlich die oben angeführten Krystallisationserscheinungen erhält. Dabei muss man, nachdem das Sonnenlicht einmal die gelbe Farbe gebleicht hat, eine weitere Aussetzung der Lösungen an dasselbe ver-

meiden, weil man sonst immer eine Einmengung des Parakörpers erhält. Bei diesem Verfahren scheidet sich immer zuerst ein schwerer schmelzbares Product aus, während leichter schmelzbare Körper in der Lösung zurückbleiben, aus welcher man durch theilweise Abdestillation des Lösungsmittels nach und nach Körper von verschiedenen Schmelzpuncten erhält. Zuletzt wird man gut thun, den Körper $C_{28}H_{10}$ noch mit einer Lösung von Pikrinsäure in Alkohol auszukochen, um eine mögliche Beimengung eines Körpers von noch viel höherem Schmelzpuncte zu entfernen, welcher in einer solchen Lösung sehr viel löslicher ist und dessen Verbindung mit Pikrinsäure schon durch Hilfe von Alkohol erhalten werden kann, während bei dem Körper $C_{28}H_{10}$ dies nur durch Steinkohlenöl gelingt.

Den Schmelzpunct des reinen Körpers $C_{28}H_{10}$ hat der Verf. *ungefähr* bei + 207° C. gefunden. Jedenfalls nie höher. Alle Bestimmungen von Schmelzpuncten hat er, wegen der Schwierigkeit, für so schwer schmelzbare Körper überhaupt absolute Zahlen zu finden, so ausgeführt, dass in einer Probierröhre so viel des zu untersuchenden Körpers geschmolzen wurde, dass er eine ungefähr einen Zoll hohe Schicht bildete, und an einem von Geissler in Bonn angefertigten Thermometer der Punct beobachtet wurde, bei welchem das Quecksilber während der Erstarrung einige Zeit verweilte.

Rührt man den zu Pulver zerriebenen Körper $C_{28}H_{10}$ mit Essigsäure zu einem dünnen Breie an und setzt nun tropfenweise Salpetersäure, z. B. von 1,4 spec. Gewicht hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit unter Auflösung des Kohlenwasserstoffes bald gelb, und wenn man alle Erhitzung vermeidet, so löst sich allmälig alles ohne alle Entwicklung rother Dämpfe zu einer tiefgelben, klaren Flüssigkeit auf, welche höchstens durch etwas ungelöst bleibenden Parakörper getrübt ist, von dem sie durch Filtriren befreit werden kann. Durch Wasser wird aus dieser Flüssigkeit ein gelber, harzartiger Körper gefällt, über den in der Folge Weiteres zu berichten ist. Ueberlässt man die gelbe Auflösung der Ruhe, so stellt sich nach einiger Zeit eine ganz allmälige Gasentwicklung ein und es beginnt eine Ausscheidung fester, krystallinischer Producte.

Erhitzt man die gelbe Auflösung, so beginnt schon bei + 50 bis 60° C. eine Entwicklung rother Dämpfe und es findet bald eine Ausscheidung krystallinischer Producte statt; je nachdem man nun längere oder kürzere Zeit, und stärker oder weniger stark erhitzt, erhält man verschiedenartige Producte, von welchen hier die drei wichtigsten angeführt werden sollen.

1. Ein farbloser, in mehr als eine Linie grossen schön ausgebildeten Krystallen auftretender Körper, dessen Krystallform bereits von Herrn v. Kokscharoff als dem monoklinoëdrischen Systeme angehörig erkannt und genau bestimmt worden ist. Er ist in Alkohol und Benzol ohne Zersetzung löslich, und kann namentlich aus letzterem durch Umkrystallisiren in grossen Krystallen erhalten werden; bei anhaltendem Kochen mit Essigsäure aber entwickeln sich rothe

Dämpfe und eine eingreifende Zersetzung findet statt. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Basen wird ein gelber, nadelförmiger Körper gefällt, welcher mit Pikrinsäure eine Verbindung eingeht; es wird dabei kein anderes Product gebildet, da man aber von dem nadelförmigen Körper sehr viel weniger erhält, als man Substanz angewendet hat, so ist er wahrscheinlich durch einfache Wegnahme einer Oxydationsstufe des Stickstoffs aus ihr entstanden.

2. Ein in grossen, farblosen Prismen krystallisirender Körper, welcher sich vorzüglich dadurch auszeichnet, dass seine alkoholische Lösung durch Alkalien eine tief orangerothe Farbe annimmt, welche durch die Bildung einer Säure bedingt wird, deren Kaliumsalz in tief orangerothen Nadeln krystallisirt. Leitet man Ammoniakgas in eine Lösung des Körpers in Benzol, so bildet sich ein dunkelrother, amorpher Niederschlag.

3. Ein Körper, welcher sich in geringer Menge in den Krystallisationen vorfindet, welche bei gewöhnlicher Temperatur aus der gelben Lösung sich absetzen, aber auch beim Erhitzen und Kochen dieser Lösung sich bildet. Ihm kommt die ausgezeichnete und höchst bemerkenswerthe Eigenschaft zu, sowohl mit fast allen festen Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers als auch mit dem Reten und Idrialin höchst characteristische Verbindungen einzugehen. Leider ist es dem Verf. bis jetzt weder gelungen diesen Körper in vollkommen reinem Zustande, noch auch grössere, zur Untersuchung hinreichende Mengen davon zu erhalten.

Der sich im Allgemeinen sehr indifferent verhaltende Körper ist eine in allen Lösungsmitteln schwer lösliche, zwar krystallinische, aber bis jetzt nur in undeutlichen mikroskopischen Krystallen erhaltene Substanz von bräunlicher Farbe. Das beste Lösungsmittel ist Benzol, und diese Lösung wird durch Alkohol fast vollständig gefällt, indem sich der Körper gewöhnlich in bogenförmig gekrümmten bandartigen Blättern ausscheidet.

Mit dem Körper $C_{28}H_{10}$ bildet das neue 3. Nitroproduct eine prachtvoll violettrothe Verbindung, welche in grossen, rhombischen Blättern krystallisirt. Bei den kleinen, zu Gebote stehenden Mengen des neuen Nitroproductes hat der Verf. die Reactionen meist unter dem Mikroskope vorgenommen. Durch Erhitzen dieser Verbindung bis + 170—180° C. kann man den Körper $C_{28}H_{10}$ verflüchtigen, und das neue Nitroproduct wieder erhalten. Auch beim Auflösen, namentlich in unzureichenden Mengen von Benzol, zersetzt sich die Verbindung gewöhnlich und es krystallisirt dann zuerst das neue Nitroproduct und erst später auch unzersetzte Verbindung. Endlich kann man auch das Nitroproduct aus der Verbindung durch Behandeln derselben mit einem Gemische von Essig- und Salpetersäure wieder gewinnen, welche den Kohlenwasserstoff auflöst, ohne das Nitroproduct anzugreifen.

Mit dem dem Verf. noch nicht in vollkommen reinem Zustande bekannten Körper, welcher dem Körper $C_{28}H_{10}$ sehr nahe steht, sich

aber durch einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunct (+ 190—195°) wesentlich unterscheidet, giebt das neue Nitroproduct eine viel dunklere, mehr rothbraune Verbindung, welche der Verf. aus verschiedenen, für mehr oder weniger rein gehaltenen Mengen bald als nadelförmige Prismen, bald als kleine, unter dem Mikroskope rothblau erscheinende, rhombische Tafeln, oder auch aus heissen Lösungen in längeren, flachen Prismen erhalten hat. Die Verbindung dieses Kohlenwasserstoffs mit dem Nitroproducte muss im Allgemeinen bedeutend schwerer löslich sein, als die des Körpers $C_{28}H_{10}$.

Mit einem dritten Körper, dessen isolirte Darstellung in reinem Zustande dem Verf. ebenfalls noch nicht gelungen ist, giebt das neue Nitroproduct eine dunkel grasgrüne Verbindung, durch welche nur allein die Existenz dieses Körpers dargethan ist.

Ein vierter Körper giebt mit dem neuen Nitroproducte eine orangefarbene, sehr unlösliche Verbindung, welche beim Fällen aus kalten Lösungen gewöhnlich eine zimmtbraune oder ziegelrothe Farbe zeigt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol kann diese Verbindung in schönen, nadelförmigen Prismen erhalten werden, an denen die orangerothe Farbe deutlich hervortritt. Der in ihr enthaltene Kohlenwasserstoff zeichnet sich dadurch aus, dass er in concentrirter Schwefelsäure sogar bei einiger Erhitzung vollkommen unlöslich ist.

Ausser diesen Körpern, von denen die drei letzten sämmtlich einen ungefähr bei + 190° C. liegenden Schmelzpunct zu haben scheinen, kommt im Steinkohlentheere noch ein Körper von einem höheren, bei + 235° C. ungefähr liegenden Schmelzpuncte vor. Es ist dies derselbe, von dem der Verf. bereits in seiner ersten Abhandlung über die Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Pikrinsäure angeführt hat, dass er bei der Analyse stets einen bedeutenden Verlust ergab, und also wahrscheinlich nicht blos aus Kohlen- und Wasserstoff besteht. Er zeichnet sich schon dadurch von den vorhergehenden aus, dass seine Pikrinsäureverbindung durch Hilfe von Alkohol erhalten werden kann. Ferner färbt er sich durch Salpetersäure, wenn auch nur vorübergehend, dunkelgrün, was man am besten sieht, wenn man einen Tropfen seiner ätherischen Lösung auf einer Glasplatte verdunsten lässt, und nun auf den zurückgebliebenen Fleck einen daneben gebrachten Tropfen starker Salpetersäure fliessen lässt. Endlich giebt dieser Körper mit dem neuen Nitroproducte eine tief schwarzblaue, in grossen rechtwinklig vierseitigen, tafelförmigen Blättern krystallisirende Verbindung.

Verbindungen mit dem neuen Nitroproducte geben ferner das Chrysen, und ein dasselbe begleitender farbloser, sich durch grosse Unlöslichkeit auszeichnender Körper, der aber schwerlich als das Pyren von Laurent anerkannt werden kann. Beide Verbindungen sind hellbraun.

In dem Steinkohlentheere kommt ausser den bereits angeführten Körpern noch wenigstens ein fester Körper vor, dessen Schmelzpunct dem Kochpuncte des Wassers nahe liegt und welcher ebenfalls mit

dem neuen Nitroproducte eine gefärbte Verbindung bildet. Dagegen entsteht keine Verbindung des Naphtalins mit jenem Nitroproducte. Während also das Naphtalin hier eine Ausnahme bildet, findet ein ähnliches Verhalten beim Chrysogen statt; dieses geht nämlich, wie angegeben, mit dem neuen Nitroproducte eine Verbindung ein, hat sich aber bis jetzt indifferent gegen Pikrinsäure erwiesen, mit welcher alle anderen hier angeführten Körper leicht sich verbinden.

Ueber die Bildungsweise einiger Kobaltaminverbindungen.

Von C. D. Braun.

(Ann. Ch. Pharm. 142, 50.)

1. *Umwandlung der Kobaltsalze in Pentamin- und Hexaminsalze.* Giebt man zu einer Auflösung von Chlorkobalt oder salpetersaurem Kobalt festen Salmiak, darauf starke Ammoniakflüssigkeit und schüttelt tüchtig um, so dass man eine dunkelbraune Flüssigkeit erhält, trägt dann Bleihyperoxyd ein und erhitzt eine halbe Stunde lang zum gelinden Kochen, so enthält das schön dunkelrothgelbe, bisweilen goldgelbe Filtrat Kobaltihexaminchlorid (Luteochlorid) neben Pentaminchlorid (Roseochlorid). Die Lösung giebt beim Kochen mit Natronlauge eine braunschwarze Fällung von Kobaltoxydhydrat. Nach dem Uebersättigen mit Salzsäure scheidet sie innerhalb 12—48 Stunden schöne nadelförmige Kryställchen von Hexaminchlorid aus; aus concentrirten Lösungen fällt das Chlorid als gelbes krystallinisches Pulver. Bei 3 Versuchen beobachtete Verf. die Bildung von Hexaminsalz in überwiegender Menge; bei 2 andern Versuchen, bei welchen es an Salmiak gefehlt zu haben scheint, wurden Pentamin- und Hexaminsalz in etwa gleichen Mengen gebildet. Nimmt man viel Salmiak und ziemlich viel Bleihyperoxyd, so bildet sich fast nur Hexaminchlorid, leicht nachzuweisen durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Natriumpyrophosphat zu der vom Bleihyperoxyd abfiltrirten, noch warmen und stark ammoniakalischen Flüssigkeit. Beim Abkühlen der Flüssigkeiten treten von allen Seiten Krystallflitter auf, die sich allmälig am Boden als atlasglänzende hell-orangegelbe Masse sammeln, sehr ähnlich dem vom Verf. früher beschriebenen (Ann. Ch. Pharm. 125, 185) Hexaminphosphat. — Verf. hat auch anstatt des Bleihyperoxyds Manganhyperoxyd angewandt, gleichzeitig die Kobaltlösung verdünnter genommen, und dabei ebenfalls eine gelbrothe Flüssigkeit erhalten, aus der Hexaminchlorid abgeschieden werden konnte. Sie gab mit einer concentrirten Lösung von Natriumpyrophosphat kleine orangegelbe, sechsseitige Krystallblättchen, deren genauere Untersuchung später folgen soll. Verf. ist damit beschäftigt, die passendsten Ver-

hältnisse zur Darstellung des Chlorids in etwas grösserem Maasstabe zu ermitteln.

Wird eine nicht sehr concentrirte Lösung von salpetersaurem Kobalt mit starker Ammoniakflüssigkeit vermischt, kurze Zeit stark geschüttelt, bis die Flüssigkeit klar und dunkelbraun erscheint, darauf etwas reines Indigblau (dargestellt nach der Methode von Fritzsche (Ann. Ch. Pharm. 44, 290)) eingetragen, und 30—60 Minuten unter Ersetzung des verdampfenden Ammoniaks gekocht, so erhält man eine intensiv violettroth gefärbte Flüssigkeit, welche bei etwa eintägigem Stehen an der Luft tief weinroth wird. Verf. findet es praktisch, die Operation in einem Kölbchen mit langem Hals vorzunehmen, dessen Kugel fast ganz mit der Flüssigkeit gefüllt ist. Uebersättigt man die violettrothe oder auch die weinrothe Flüssigkeit mit concentrirter Salzsäure, so fallen nach einigen Stunden mikroskopische, zum Theil sehr scharf ausgebildete, tetragonale Krystalle von Kobaltipentaminchlorid nieder; der Kobaltgehalt derselben ist durch die Analyse controlirt.

2. *Entstehungsweise der Pentamin- und Hexaminsalze aus den weniger Ammoniak enthaltenden Aminsalzen.* Fremy's salzsaures Fuskobaltiak $Co_2Cl_2O,4NH_3,3HO$ betrachtet Verf. als Kobaltitetraminoxychlorid und schreibt dessen verdoppelte Formel $\left.\begin{matrix}Co_2{}'''A_4\\Cl_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Co_2{}'''A_4\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta$ $+\ 3H_2\Theta$[1]. Verf. hat dieses Salz mit Hexaminchlorid unter Zusatz von Ammoniakflüssigkeit mehrere Tage im zugeschmolzenen Rohre im Sandbade erhitzt. Es entstand eine rothe Flüssigkeit, aus welcher sich neben scheinbar unzersetztem Tetraminsalz und Kobaltoxydhydrat Krystalle von Pentaminchlorid abschieden, deren Zusammensetzung durch die Analyse festgestellt wurde. Die Bildung von Roseosalz aus Fuscosalz und Luteosalz betrachtet Verf. als Bestätigung seiner Annahme, dass die Roseosalze (Pentaminsalze) in der Mitte stehen zwischen den Fuscosalzen (Tetraminsalzen) und den Luteosalzen (Hexaminsalzen). Am einfachsten lässt der Vorgang sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}Co_2{}'''A_4\\Co_2{}'''A_4\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}Co_2{}'''A_6\\Co_2{}'''A_6\end{matrix}\right\}\Theta_3 = 2\left.\begin{matrix}Co_2{}'''A_5\\Co_2{}'''A_5\end{matrix}\right\}\Theta_3,$$

in welcher statt der Salze die hypothetischen Oxyde gesetzt sind. Für die Chloride selbst giebt Verf. die Gleichung:

$$3\left[\left.\begin{matrix}Co_2{}'''A_4\\Cl_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Co_2{}'''A_4\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta\right] + 4\left.\begin{matrix}Co_2{}'''A_6\\Cl_3\end{matrix}\right\} = 8\left.\begin{matrix}Co_2{}'''A_5\\Cl_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Co_2{}'''A_5\\Co_2{}'''A_5\end{matrix}\right\}\Theta_3.$$

Das abgeschiedene Kobaltoxyd erklärt sich aus der Zersetzung des frei gewordenen Pentaminoxyds.

Schiff (Ann. Ch. Pharm. 123, 23) erhielt bei der Einwirkung von ziemlich concentrirter Salzsäure auf sein Amicobalticoniumchlorid (nach dem Verf. Kobaltitetraminoxychlorid) wesentlich Roseochlorid neben etwas Luteosalz. Er giebt dafür die Gleichung:

1) In allen Formeln ist $A = NH^3$.

$$4\,{}^{N_4H_{12}\Theta o}_{\quad Cl_2H}\big\}\Theta + 2HCl = 3N_5H_{15}\Theta oCl_3 + \Theta o_2H_3\Theta_3 + NH_4Cl + H_2\Theta$$

Das Kobaltoxydhydrat wird durch überschüssige Salzsäure zersetzt. Verf. bestätigt Schiff's Angabe; da er aber bei seinen Versuchen neben vorwiegendem Roseochlorid ganz regelmässig kleine Mengen Luteochlorid erhalten hat, hält er folgende Umsetzungsgleichung für einfacher und richtiger:

$$4\left[\begin{matrix}Co_2'''A_4\\ Cl_3\end{matrix}\right\} + \underset{\text{Fuscosalz}}{\begin{matrix}Co_2'''A_4\\ Cl\end{matrix}\Big\}\Theta}\Bigg] + 2HCl = \underset{\text{Roseosalz}}{4\begin{matrix}Co_2'''A_5\\ Cl_3\end{matrix}\Big\}} + \underset{\text{Luteosalz}}{2\begin{matrix}Co_2'''A_6\\ Cl_3\end{matrix}\Big\}}$$
$$+ Co_4\Theta_3 + H_2\Theta$$

Verf. hält es für möglich, dass aus einem Theile des Fuscosalzes zuerst Luteosalz entstehe, und dieses dann mit einem andern Theile des Fuscosalzes Roseosalz bilde; ob dieses in saurer Lösung möglich, konnte vor der Hand noch nicht experimentell geprüft werden.

Nach Fremy (Ann. Ch. Pharm. 83, 289) bilden sich die Hexaminsalze auch bei Einwirkung verdünnter Säuren auf die Tetraminsalze. Schiff (a. a. O. S. 30) giebt für diesen Vorgang die Gleichung:

$$3\begin{matrix}N_3(\Theta oAmH_8)\\ X_2H\end{matrix}\Big\}\Theta_3 = 2\begin{matrix}N_3(\Theta oAm_3H_6)\\ X_3\end{matrix}\Big\}\Theta_3 + \begin{matrix}\Theta o\\ H_3\end{matrix}\Big\}\Theta_3$$

und bemerkt, dass auch in diesem Falle die Säure zur Elimination von Kobaltoxydhydrat verwendet werde. Nach den Versuchen des Verf.'s bildet sich bei Einwirkung verdünnter Säuren auf Tetraminsalz zwar vorzugsweise Hexaminsalz, daneben aber constant eine geringe Menge Pentaminsalz. Das Mengenverhältniss der gebildeten Salze ist also gerade umgekehrt wie bei der Einwirkung von concentrirter Säure. Dafür giebt Verf. die Gleichung:

$$10\left[\begin{matrix}Co_2'''A_4\\ Cl_3\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}Co_2'''A_4\\ Cl\end{matrix}\Big\}\Theta\Bigg] + 2HCl = 10\begin{matrix}Co_2'''A_6\\ Cl_3\end{matrix}\Big\} + 4\begin{matrix}Co_2'''A_5\\ Cl_3\end{matrix}\Big\}$$
$$+ 3Co_4\Theta_3 + H_2\Theta$$

Nach verschiedenen Beobachtern gehen die Roseosalze durch anhaltendes Kochen mit Ammoniak in Luteosalze über. Verf. hat früher die Ansicht ausgesprochen, die sogenannten Xanthokobaltsalze seien salpetrigsaure Roseosalze. Ist dies richtig, so müssen auch sie durch Ammoniak in Luteosalze übergehen. Als Verf. eine verdünnte Lösung von Xanthosulfat mehrere Tage in gelinder Wärme mit concentrirtem Ammoniak stehen liess, erhielt er eine heller gefärbte Flüssigkeit, die ausser etwas unzersetztem Xanthosalz Roseo- und Luteosulphat enthielt. — Erhitzt man ferner eine concentrirte Lösung von Xanthonitrat, in welcher man eine diesem Salze gleiche Menge Salmiak aufgelöst hat, mit starker Salzsäure, so erhält man Roseo- und Luteochlorid:

$$2\begin{matrix}Co_2'''A_5\\ N'\Theta(N'\Theta_2)_2\end{matrix}\Big\}\Theta_3 + 5HCl + A\}HCl = \begin{matrix}Co_2'''A_6\\ Cl_3\end{matrix} + \begin{matrix}Co_2'''A_5\\ Cl_3\end{matrix}\Big\} + 3H_2\Theta$$
$$+ 2N\Theta\}\Theta + 2\begin{matrix}N\Theta_2\\ N\Theta_2\end{matrix}\Big\}\Theta$$

Nimmt man Salzsäure von etwa 1,12 spec. Gew. statt der concentrirten, und lässt die Einwirkung bei etwa 60° einige Tage lang vor sich gehen, so wird die Bildung von Roseochlorid fast ganz vermieden. — Luteosalz erhält man ferner, wenn man die ganz concentrirten Lösungen von Xanthonitrat und Ammonsulphat mit einander vermischt und dann mit Salzsäure von gewöhnlicher Stärke erwärmt; es entsteht Luteosulphat und Luteochlorid, in der Regel ausserdem noch etwas Roseosalz. Statt Ammonsulphat und Salzsäure kann man auch Chlorammonium und Schwefelsäure anwenden. Wie rasch sich die Xanthosalze in Luteosalze verwandeln können, lässt sich am besten durch folgenden Versuch zeigen. Man giebt in ein Proberöhrchen etwa eine Messerspitze voll Xanthonitrat, darauf etwa 5 Cc. gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit und erwärmt. Zu der rothbraunen Auflösung fügt man nur eine concentrirte Auflösung von Natriumpyrophosphat, erwärmt noch einige Secunden und schüttelt um. Die ganze Flüssigkeit erfüllt sich nun fast augenblicklich mit kleinen, prächtig glänzenden, blassgelben Krystallflittern, wahrscheinlich das vom Verf. früher beschriebene Luteophosphat; die Analyse dieses Salzes wird Verf. später mittheilen.

Verf. erwähnt ferner die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Roseochlorid. Er hoffte dadurch Salze mit einatomiger Base zu erhalten, wie solche von H. Rose und von Fremy dargestellt worden und von letzterem Ammoniakobaltsalze genannt worden sind. Der Process konnte nach folgender Gleichung verlaufen: $6(Co_2A_5Cl_3) + 3H_2 = 10(CoCl,A_3) + 2CoCl + 6HCl$. Als Verf. Wasserstoffgas in die rothe Flüssigkeit einleitete, färbte sich dieselbe nur etwas heller, im übrigen blieb sie unverändert, brachte er aber festes Pentaminsalz mit ziemlich viel Salzsäure und metallischem Zink zusammen, so erwärmte sich die Flüssigkeit stark und es trat heftige Gasentwicklung ein. Hierbei ging ein grosser Theil des Salzes in Lösung, wobei Zersetzung in der Art erfolgte, dass sich metallisches Kobalt als schwammige Masse abschied. Das auf diese Art erhaltene Kobaltmetall besitzt eine dunkelgraue Farbe und zeigt an mehreren Stellen schwachen Metallglanz. Bei dem Trocknen giebt es eine mehr staubige Masse, welche sich in Salpetersäure mit der grössten Leichtigkeit auflöst. Von der Magnetnadel wird es im Vergleiche zu Eisen nur schwach angezogen. — Die Lösung, aus welcher sich das Kobalt metallisch abgeschieden hatte, enthielt, ausser noch unzersetztem Aminsalz, kleine glänzende Krystallflitter von hellvioletter Farbe, die nach kurzer Zeit wieder verschwanden. Die Flüssigkeit wurde decantirt und auf dem Sandbade einige Stunden der Ruhe überlassen; nach dieser Zeit erschien dieselbe in Folge eines darin fein suspendirten Niederschlags gelbroth. Der gelbe Niederschlag setzte sich in der Kälte gut ab, wurde nicht verändert durch Kochen mit Natron- oder Kalilauge, auch nicht durch warme Salzsäure, wohl aber augenblicklich durch concentrirte Schwefelsäure. Aus diesem Verhalten schliesst Verf., dass dieser Körper das Ammoniak-Analogon des von Fischer beschriebenen salpetrigsauren Kobaltoxyd-Kali's ist, worüber O. L. Erdmann (diese Zeit-

schr. N. F. 2, 402) vor Kurzem berichtet hat. — Die von dem gelben Körper abfiltrirte rosenrothe Flüssigkeit giebt auf Zusatz eines gleichen Volums Wasser einen starken, weissen flockigen Niederschlag, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, den Verf. für eine besondere Zinkverbindung hält. — Verf. wird die Versuche in dieser Richtung fortsetzen.

Verf. giebt ferner an, dass die von A. Terreil (diese Zeitschr. N. F. 2, 211) vorgeschlagene quantitative Trennung des Kobalts vom Nickel nach seinen Versuchen nicht zu empfehlen ist, indem zur Abscheidung des Kobaltaminsalzes nach Umständen 8—14 Tage erforderlich sind, dabei aber doch keine grosse Genauigkeit erzielt wird.

Pyrocatechin, ein Product der Einwirkung von Jod und Phosphor auf das rheinische Buchenholztheerkreosot.

Von v. Gorup-Besanez.

(Akad. z. München 1867, 149.)

Durch die Untersuchungen von Hlasiwetz ist es erwiesen, dass das mährische, früher auch vom Verf. untersuchte Kreosot, hauptsächlich die Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ enthält. Mit dem mährischen scheint, den Beobachtungen von Hugo Müller zu Folge, das englische aus *Stockholm-tar* bereitete, identisch zu sein[1]).

Rheinisches Buchenholztheerkreosot der Einwirkung des Jods und Phosphors unterworfen giebt neben anderen Verbindungen *Pyrocatechin* (Brenzcatechin, Oxyphensäure).[2]) Behandelt man den Retortenrückstand mit Wasser, sättigt die wässrige erhaltene Lösung mit kohlensaurem Baryt und versetzt das Filtrat mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so erhält man einen dicklichen, flockigen, weissen Niederschlag, der nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt, ein Filtrat liefert, welches im Wasserbade abgedampft, wobei sich die Flüssigkeit etwas röthlich färbt, stark glänzende farblose, durchsichtige rhombische Krystalle liefert; bei weiterem Abdampfen erstarrt das Ganze zu einer gelblich gefärbten Krystallmasse. Dieselbe, in einer Presse wiederholt und stark ausgepresst und in dem vom Verf. (Ann. Ch. Pharm. 93, 265) beschriebenen Sublimationsapparate der Sublimation unterworfen, schmolz wenige Grade über 100° C. zu einer bräunlichen Flüssigkeit und sublimirte vollständig bei 150—160° C. in prachtvollen glänzenden breiten Blättern, ähnlich der Benzoësäure, während im unteren Uhrglase ein geringer,

1) Nach einer gütigen Privatmittheilung von H. Müller in London. Chem. News. 10, 269. Diese Zeitschr. 1864, 703.

2) Vergl. diese Zeitschr. N. F. 3, 280. H.

harzartiger, schwarzer Rückstand blieb. Der so gereinigte Körper war nahezu geruchlos, von bitterlich-scharfem Geschmacke, leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwieriger in Aether, reducirte salpetersaures Silber schon in der Kälte, Platinchlorid beim Erwärmen, färbte mit Kali versetztes schwefelsaures Kupferoxyd braun, eine Lösung von doppelt-chromsaurem Kali schwarz, veränderte Eisenvitriollösung nicht, wurde aber durch Eisenchlorid zuerst dunkelgrün, dann schwarz und nahm auf Zusatz von ätzenden Alkalien allmälig eine dunkelbraune Färbung an. Die Lösung gab endlich die von R. Wagner zuerst angegebene characteristische Reaction: versetzte man nämlich eine sehr verdünnte Lösung von Eisenchlorid mit Weinsäure und Ammoniak und fügte etwas von der Lösung der Krystalle hinzu, so entstand sofort eine purpurviolette Färbung. Alle angegebenen Eigenschaften und Reactionen sind die des *Pyrocatechins*. Die Elementaranalyse des Sublimates führte zur Formel des Pyrocatechins: $C_6H_6\Theta_2$.

Diese Beobachtung scheint deshalb von besonderem Interesse für die Frage der Natur des Kreosots zu sein, weil sie das Pyrocatechin als ein weiteres Glied der homologen Reihe ergiebt, zu welcher die Hauptbestandtheile des mährischen und rheinischen Buchenholztheerkreosot's gehören. Damit sind auch die Beobachtungen von Pettenkofer und M. Buchner (Ann. Ch. Pharm. 96, 186) vollkommen im Einklange; nicht nur allein wiesen die letztgenannten Chemiker das Pyrocatechin als Bestandtheil des rohen Holzessigs nach, sondern sie zeigten, dass sich dieser Körper auch bei der trocknen Destillation des durch Behandlung mit Alkalien von Gerbsäure befreiten Holzes bilde.

Der Verf. glaubte, das *Hexachlorxylon* sei ein Gemenge der homologen Verbindungen: $\mathrm{\Theta}_8H_4Cl_4\Theta_2$ und $\mathrm{\Theta}_9H_6Cl_4\Theta_2$. Ein Präparat von Hlasiwetz widerlegte diese Ansicht, da es nach den Analysen des Verf. den Körper $\mathrm{\Theta}_8H_4Cl_4\Theta_2$ enthielt, dann aber wahrscheinlich ein Gemenge der Verbindungen $\mathrm{\Theta}_8H_5Cl_3\Theta_2$ und $\mathrm{\Theta}_7H_3Cl\Theta_2$. Das Hexachlorxylon war jedenfalls ein Gemenge der Körper $\mathrm{\Theta}_8H_4Cl_4\Theta_2$ und $\mathrm{\Theta}_8H_3Cl_5\Theta_2$ gewesen.

Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Phenole.

Von Ad. Würtz.

(Compt. rend. 64, 749.)

Wird die phenylschweflige Säure (Sulfobenzolsäure) oder eine ihr analoge Säure mit Kalihydrat geschmolzen, so spaltet sie sich leicht in schweflige Säure und das entsprechende Phenol. Die Reaction beginnt nicht unter 250°. Man erhitzt am besten das Kalisalz mit einem Ueberschusse von Kalihydrat im Oelbade auf 250—300°, man kann

aber auch das Gemenge in kleinen Portionen in einer Silberschale schmelzen, wobei man jedoch beständig umrühren und eine zu starke Temperaturerhöhung vermeiden muss. Nach dem Erkalten löst man in Wasser und zersetzt die Lösung mit Salzsäure. Es entwickelt sich dann eine beträchtliche Menge Salzsäure und auf der sauren Lösung schwimmt eine ölige Schicht des gebildeten Phenols, welches man nach dem Erkalten durch Schütteln mit Aether auszieht. Die ätherische Lösung wird mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand ist sehr leicht vollständig zu reinigen. Der Verf. hat auf diese Weise eine grosse Menge von Phenol als vollständig farblose, leicht schmelzbare und bei 186° siedende Krystallmasse erhalten. Das Cresol wurde als ein bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrendes Oel erhalten, welches in hohem Grade den unangenehmen und anhaftenden Geruch und brennenden Geschmack des Kreosot's besass. Dasselbe siedete, nachdem es durch Destillation im Vacuum von einer kleinen Menge eines festen krystallinischen Körpers befreit war, unter einem Drucke von ungefähr 20 Mm. bei 130°, im Kohlensäurestrome unter gewöhnlichem Drucke bei 194—204°. Die bei 200—204° aufgefangene Portion wurde analysirt.

Das sulfonaphtalinsaure Kali zersetzt sich mit überschüssigem Kalihydrat ebenfalls in schweflige Säure und einen festen Körper, welcher wahrscheinlich der Naphtylalkohol oder das Naphtylol ist. Jedoch ergaben die Analysen bisher kein genaues Resultat.

Diese Reactionen erfolgen nach der Gleichung

$$SO_2\left\{\begin{matrix}C_6H_5 & + K|HO\\ OK & \end{matrix}\right. = SO_2\left\{\begin{matrix}K\\ OK\end{matrix}\right. + C_6H_5,OH.$$

Der Verf. will seine Untersuchungen auch auf das Xylol und das Cumol ausdehnen.

Ueber einige Derivate des Benzols.

Von A. Kekulé.[1])

(Compt. rend. 64, 752.)

Bei der Einwirkung von geschmolzenem Kalihydrat auf sulfobenzolsaure Salze bilden sich Phenol und schwefligsaures Kali

$$C_6H_5,SO_3K + OHK = C_6H_5,OH + SO_3K_2.$$

Die Reaction verläuft ausserordentlich glatt und das Phenol kann leicht in vollständig reinem Zustande erhalten werden. Die Quantität desselben nähert sich der theoretischen Menge.

---

1) Der Verf. theilt in dieser Abhandlung kurz die Versuche mit, welche er bereits ausführlicher in dieser Zeitschrift (N. F. 3, 193 ff.) beschrieben hat. Ausserdem enthält die Abhandlung aber noch einige neue Beobachtungen, welche wir hier als Ergänzung nachtragen.

Die Sulfosäuren des Phenols zeigen bei gleicher Behandlung dieselbe Reaction und liefern Dihydroxylderivate des Benzols. Die eine der beiden isomeren Modificationen der Phenolsulfosäure geht dabei in Brenzcatechin, die andere in Resorcin über:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\SO_3H\end{cases},\qquad C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}.$$

Der Verf. hofft bei Fortsetzung dieser Versuche aus der Disulfobenzolsäure eine der drei Modificationen des Dihydroxybenzols, wahrscheinlich Resorcin und aus der Phenoldisulfosäure ein Trihydroxylbenzol, also Phloroglucin oder ein Isomeres zu erhalten. — Vorzugsweise interessant wird das Studium der dem Hydrochinon entsprechenden Sulfosäuren sein. Die Hydrochinon-Disulfosäure (aus der Chinasäure dargestellt) muss ein Tetrahydroxylbenzol

$$C_6H_2\begin{cases}(OH)_2\\2SO_3,H\end{cases},\qquad C_6H_2\begin{cases}(OH)_2\\(OH)_2\end{cases}$$

geben. Die Thiochronsäure und die Euthiochronsäure müssen Hexahydroxylbenzol liefern

$$C_6\begin{cases}2OH\\2SO_3H\\2SO_3H\end{cases}\qquad C_6\begin{cases}2OH\\2OH\\2SO_3H\end{cases}\qquad C_6\begin{cases}2OH\\2OH\\2OH\end{cases}$$

Thiochronsäure Euthiochronsäure Hexahydroxylbenzol

Der Verf. erwartet, dass das letztere Product identisch mit der Phonakonsäure von Carius (diese Zeitschr. N. F. 3, 74) sein wird.

Beitrag zur Geschichte der Phenole.

Von L. Dusart.

(Compt. rend. 64, 859.)

Das Naphtalin kann mit Leichtigkeit vollständig in Disulfonaphtalinsäure übergeführt werden, wenn man auf 10 Thl. Naphtalin 25 Thl. Schwefelsäure-Monohydrat anwendet. Beim Erwärmen findet rasch Lösung statt und der ganze Kohlenwasserstoff wird in Sulfonaphtalinsäure verwandelt, fährt man fort zu erwärmen, so verschwindet diese Säure wieder und es entstehlt Disulfonaphtalinsäure. Wenn das Naphtalin rein ist, bildet sich nur wenig schweflige Säure. Es ist leicht, den Verlauf der Reaction zu verfolgen, wenn man von Zeit zu Zeit eine Probe des Productes herausnimmt und mit kohlensaurem Natron sättigt. So lange noch Sulfonaphtalinsäure vorhanden ist, entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der nicht mehr auftritt, wenn die Umwandlung vollendet ist. Man verdünnt dann mit Wasser, sättigt mit einem kohlensauren Alkali, entfernt die grösste Menge des

schwefelsauren Alkali's durch Krystallisation und den Rest durch Behandlung der Mutterlaugen mit Alkohol. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man das disulfonaphtalinsaure Salz in Krystallen, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Die disulfonaphtalinsauren Salze werden von schmelzendem Kalihydrat zersetzt. Es entsteht schwefligsaures und schwefelsaures Kali und ein neuer Körper, der mit dem Kali vereinigt bleibt und sich auf Säurezusatz zugleich mit einer theerartigen Substanz abscheidet, von der er durch siedendes Wasser getrennt werden kann. Die wässrige Lösung wird verdunstet und krystallisiren gelassen. Nach einiger Zeit bilden sich kleine rhomboëdrische Krystalle, welche nach Kreosot riechen und häufig mit etwas theerartiger Substanz, die sich beim Verdunsten zu bilden scheint, verunreinigt sind. Die Analyse ergab die Formel des zweiatomigen Phenols $\text{Є}_{10}H_8\Theta_2$. Die Verbindung ist in Wasser leichter löslich als das Naphtol, sie löst sich leicht in Kali, aber diese Lösung färbt sich an der Luft fast momentan schwarz und nach einiger Zeit scheiden Säuren daraus nur noch einen schwarzen sauren Körper ab, dessen concentrirte Lösung zu einer Gallerte gesteht.

Untersuchungen über die Dissociation.

Von H. Debray.

(Compt. rend. 64, 603.)

Der Verf. hat gefunden, dass die Erscheinung, welche Deville Dissociation genannt hat, auch bei solchen festen Körpern stattfindet, die durch directe Vereinigung eines flüchtigen und eines nicht flüchtigen Körpers gebildet sind.

Zersetzung des isländischen Doppelspath's durch die Hitze. Der reine Kalkspath wurde in einem Platingefässe in Glas- oder Porzellanröhren gebracht und diese in den Dämpfen von Quecksilber (350°), Schwefel (440°), Cadmium (860°) und Zink (1040°) erhitzt. Eine Geisler'sche Quecksilber-Luftpumpe gestattete beliebig einen luftleeren Raum in den Röhren zu erzeugen, die sich entwickelnden Gase zum Zwecke der Analyse herauszuziehen, Gase in die Röhren einzuführen und den Druck zu bestimmen. Die Zersetzung des Kalkspaths war bei 350° — Null, bei 440° unmerklich, bei 860° sehr deutlich, aber sie hörte auf, sobald die Kohlensäure in den Röhren einen Druck von 85 Mm. ausübte. Jedesmal, wenn das Gas weggenommen wurde, verminderte sich der Druck sofort, stieg aber sehr bald wieder auf 85 Mm. — Bei 1040° ist die Zersetzung viel beträchtlicher und sie hört erst auf, wenn der Druck 520 Mm. beträgt und auch bei diesem Versuche stieg der Druck immer wieder auf 520 Mm., wenn Gas aus

den Röhren weggenommen wurde. — Der Druck des bei einer bestimmten Temperatur entwickelten Gases hängt übrigens nicht von dem Zustande der mehr oder weniger weit fortgeschrittenen Zersetzung des kohlensauren Kalks ab, denn wenn man in den Apparat Aetzkalk und eine zur Sättigung desselben bei weitem nicht ausreichende Menge Kohlensäure bringt und dann auf 860° oder 1040° erhitzt, so stellt sich im ersteren Falle der constante Druck von 85 Mm., im letzteren von 520 Mm. her.

Es folgt hieraus, dass das Dissociationsvermögen (tension de dissociation) des kohlensauren Kalks 1. bei einer bestimmten Temperatur constant ist, 2. mit der Temperatur wächst und 3. unabhängig von dem Zustande der Zersetzung ist.

Wenn man bei den oben erwähnten Versuchen den Apparat langsam wieder erkalten lässt, wird die Kohlensäure wieder absorbirt und es tritt wieder Vacuum ein. Der Verf. hat gefunden, dass der Aetzkalk bei gewöhnlicher Temperatur keine Spur *trockner* Kohlensäure absorbirt, dass die Vereinigung beider Körper vielmehr erst bei dunkler Rothglühhitze beginnt. Oberhalb dieser Temperatur, bei 1040° z. B., kann der Kalk die Kohlensäure absorbiren, aber nur unter der Bedingung, dass der Druck des Gases im Apparate mehr als 520 Mm. beträgt, die Absorption hört auf, sobald der Druck diesen Grenzwerth erreicht und der gebildete kohlensaure Kalk zersetzt sich, wenn man den Druck niedriger werden lässt, indem sich immer so viel und so lange Kohlensäure entwickelt, bis der Druck wieder 520 Mm. beträgt. Wenn man umgekehrt den Apparat von 1040° auf 860° erkalten lässt, so absorbirt der gebildete Aetzkalk so viele Kohlensäure, bis der Druck 85 Mm. beträgt. — Man kann somit den kohlensauren Kalk bei einer gegebenen Temperatur ganz nach Belieben bilden oder zersetzen. Erhitzt man z. B. den Kalkspath auf 1040° und hält den Druck stets unterhalb 520 Mm., so giebt er allmälig die ganze Kohlensäure ab, dagegen behalten die Krystalle vollständig ihren Glanz und ihre optischen Eigenschaften und verändern sich nicht im geringsten, wenn man sie in einem Kohlensäurestrome bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke auf dieselbe Temperatur erhitzt, und der Aetzkalk wird unter denselben Verhältnissen vollständig in kohlensauren Kalk verwandelt.

Ueber die Einwirkung der Hitze auf die Jodwasserstoffsäure.

Von P. Hautefeuille.

(Compt. rend. 64, 608.)

Die Jodwasserstoffsäure zeigt schon bei verhältnissmässig niedrigeren Temperaturen Dissociationserscheinungen, aber die Zersetzung

des Glases alterirt sehr die Resultate[1]). Beim allmäligen Erhitzen fängt sie schon bei 180° an in einer Dicke von 10 Centimeter eine deutliche violette Farbe zu zeigen. Die Farbe des Gases nimmt langsam zu bis 440°, aber von 440—700° wächst die Menge des zerlegten Gases sehr rasch. Diese Menge variirt übrigens mit der Grösse der Oberfläche, denn wenn man unter Atmosphärendruck einen Strom von Jodwasserstoff durch eine mit grobem Glaspulver gefüllte Röhre leitet, beträgt die Menge des zerlegten Gases bei 440° 2,6 Proc. und bei 700° 34 Proc. Schmilzt man dagegen ein bestimmtes Volumen in eine Röhre ein, so erhält man Zahlen, welche ein durch den Einfluss des Glases verdecktes Gesetz anzeigen:

Druck, unter welchem die JH steht.	Zerlegtes Gas beim Siedep. des Schwefels.
0,760 Meter	2,6
1,499 „	3,1
1,717 „	3,7
1,910 „	6,1
1,950 „	6,4

Die Quantität des zerlegten Gases bei einer bestimmten Temperatur wird durch Platinschwamm bedeutend vergrössert, wie die folgenden Zahlen zeigen:

	Temperatur.	Zerlegtes Gas.	
ungefähr	700°	22,2 Proc.	Unter 180° hört der Platinschwamm auf, regelmässig zu wirken, weil sich Jod auf seiner Oberfläche condensirt.
„	440°	19,5 „	
„	254°	18,7 „	
„	195°	17,5 „	
„	175°	10,5 „	

Andererseits befördert nach Corenwinder der Platinschwamm die Vereinigung von Jod und Wasserstoff. Lässt man bei einer bestimmten Temperatur ganz genau gleiche Volumen Wasserstoff und Jod über Platinschwamm streichen, so ist die Quantität der unverbunden bleibenden Gase ebenso gross, wie diejenige, welche sich bildet, wenn man Jodwasserstoffsäure bei derselben Temperatur darüber leitet. Jod und Wasserstoff, welche getrennt auf Glas bei der Temperatur des Weichwerdens nicht einwirken, greifen vereinigt dasselbe ebenso wie die Jodwasserstoffsäure an. Wenn die Quantität des Jod's sehr gering ist, ist das Gas, nachdem es eine erhitzte Röhre passirt hat, nicht mehr gefärbt. Unter Rothglühhitze bei 440° z. B. bilden Jod und Wasserstoff beim Durchleiten durch eine Glasröhre nur Spuren von Jodwasserstoffsäure, werden die beiden Körper aber eine Stunde in einer zugeschmolzenen Röhre auf dieselbe Temperatur erhitzt, so entsteht um so mehr Jodwasserstoffsäure, je mehr Jod die mit Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck gefüllten Röhren enthalten. Wer-

1) Beim Leiten von Jodwasserstoffsäure über Glas bildet sich schon unterhalb der Rothglühhitze Wasser und Schwefelwasserstoff, das Glas wird matt, erhält aber durch Wasser, an welches es Jodnatrium abgiebt, seine Durchsichtigkeit wieder. Die einzige Ursache hiervon ist, dass jedes Glas schwefelsaures Natron enthält.

den auf 100 Cc. Wasserstoff 0,461 Grm. Jod angewandt, so bleiben 62 Cc. Wasserstoff unverbunden, bei Anwendung von 4,141 Grm. Jod dagegen nur noch 5,7 Cc. Das überschüssige Jod verbindet sich nicht mehr mit dem Wasserstoff. In jedem Falle entsteht demnach ein Gleichgewichtszustand, der von der relativen Quantität der beiden Körper abhängig ist. Schliesslich erwähnt der Verf. noch, dass man Jod und Wasserstoff vereinigen kann, wenn man ein Gemenge von Joddampf, Wasserstoff und Knallgas anzündet.

Ueber die Aether der Säuren des Arsens.

Von J. M. Crafts.

(Compt. rend. 64, 700.)

Beim Erhitzen von Kieselsäure-Aether mit wasserfreier Borsäure erhält man nach den früheren Versuchen von Friedel und Crafts (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 678) die theoretische Menge völlig reinen Borsäure-Aethers. Der Verf. hat dieselbe Reaction mit den Säuren des Arsens und mit anderen Säuren versucht, aber nur die arsenige Säure verhielt sich wie die Borsäure. Trockne Arsensäure wirkt erst bei 220—230° auf den Kieselsäure-Aether ein. Es scheidet sich Kieselsäure ab und beim Oeffnen der Röhren entweicht viel Gas, welches die Eigenschaften des Aethylens besitzt. Erhitzt man den Röhreninhalt in einem Ballon, so geht zuerst viel gewöhnlicher Aether, dann eine zwischen 150—200° destillirende Flüssigkeit unter Gasentwicklung über und es bleibt ein Rückstand, der aus arseniger Säure, etwas Arsensäure und Kieselsäure besteht. Das Destillat enthält nur sehr wenig Arsensäure, es besteht im Wesentlichen aus Arsenigsäure-Aether.

Den *Arsensäure-Aether* erhält man leicht durch Einwirkung von Jodäthyl auf arsensaures Silber und zwar vollständig rein und nahezu in der theoretischen Menge, wenn man keinen Ueberschuss von Jodäthyl und keine köhere Temperatur als 120° anwendet. Bei einem Ueberschuss von Jodäthyl bildet sich Arsenjodür und freies Jod. Man erhitzt zur Darstellung des Aethers einen kleinen Ueberschuss des Silbersalzes mit Jodäthyl, welches vorher mit dem doppelten Volumen gewöhlichen Aethers verdünnt ist, zieht dann den Röhreninhalt mit Aether aus, verjagt diesen durch Erhitzen auf 100° in einem Kohlensäurestrom und destillirt den Rückstand bei vermindertem Druck. Unter einem Druck von 60 Mm. siedet der Aether bei 148—153° ohne Zersetzung, unter gewöhnlichem Druck bei 235—238°, aber gegen Ende der Destillation findet immer eine geringe Zersetzung statt und es bleibt Arsensäure zurück. Die Analyse ergab die Formel $3(\mathrm{Є_2H_5})\mathrm{AsΘ_4}$. Das spec. Gewicht ist bei 0° = 1,3264, bei 8,8° = 1,3161. Er lässt sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischen und bildet

damit eine klare Lösung, welche sich gegen Reagentien wie Arsensäure verhält.

Der *Arsenigsäure-Aether* $3(C_2H_5)AsO_3$ entsteht nahezu in der theoretischen Menge beim Erhitzen von Kieselsäure-Aether mit arseniger Säure auf 220°. Er siedet bei 166—168°. Die Dampfdichte wurde gefunden bei 209,5° = 7,615, bei 213° = 7,608, bei 233° = 7,197, bei 267° = 7,389, während die berechnete 7,267 beträgt. Das spec. Gewicht ist bei 0° = 1,224. Mit Wasser zersetzt er sich sofort unter Abscheidung von arseniger Säure. — Derselbe Aether entsteht auch bei der Einwirkung von arsenigsaurem Silber auf Jodäthyl und es ist bemerkenswerth, dass auch das gelbe arsenigsaure Silber mit 2 At. Ag den normalen Aether mit 3 Atomen Aethyl liefert. — Die Verbindung des Arsenchlorürs mit Alkohol liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat keinen Arsenigsäure-Aether und ebenso wenig bildet sich derselbe beim Erhitzen von arseniger Säure mit Alkohol oder mit einem Gemisch von gewöhnlichem Aether und Essigäther.

Wolframsäure wirkt bei 200° nur theilweise auf den Kieselsäure-Aether ein, sie wird dabei zu dem blauen Oxyd reducirt und es bildet sich Aldehyd und ein gasförmiger Körper. Das Destillat enthielt keine Spur von Wolframsäure-Aether. Die antimonige Säure wirkt bei 20-stündigem Erhitzen auf 300° nicht auf den Kieselsäure-Aether ein. Bei 340° entwickeln sich gasförmige Producte, welche die Röhre zerschmettern.

Ueber das Vorkommen und die Bildung von krystallisirbarem Zucker in den Knollen von Helianthus tuberosus.

Von Dubrunfaut.

(Compt. rend. 64, 764.)

Der Saft der im September geernteten Knollen dreht die Polarisationsebene stark nach links und erleidet unter dem Einfluss von Bierhefe nur eine vollständige alkoholische Gährung. Wird er sich selbst überlassen, so gesteht er zu einer käsigen Masse und der gebildete pulverige Niederschlag ist Inulin. Der hiervon getrennte Saft, der auf Zusatz von Alkohol eine neue Menge Inulin fallen lässt, ist optisch neutral und erleidet unter dem Einfluss von Bierhefe alkoholische Gährung, ohne seine optische Neutralität einzubüssen. — Dieselben Knollen geben, wenn sie im März oder April aus der Erde genommen werden, einen nach rechts drehenden Saft, der weder für sich, noch auf Zusatz von Alkohol Inulin abscheidet und bei der alkoholischen Gährung, wie schon Payen 1824 beobachtete, eine beträchtliche Menge von Alkohol liefert. Beim Behandeln mit 92—93 grädigem Alkohol wird von diesem Safte nach vorheriger Concentration

ein Theil gelöst, während ein anderer als gummiartiger, in Wasser vollständig löslicher Niederschlag zurückbleibt. Die wässrige Lösung des letzteren Körpers ist optisch neutral und erleidet alkoholische Gährung ohne diese Neutralität zu verlieren. Der vom Alkohol gelöste Körper dreht nach der Entfernung des Alkohols stark nach rechts, wird durch Säuren und Bierhefe wie der Rohrzucker verändert und liefert ein Product, dessen Drehungsvermögen mit der Temperatur veränderlich ist. Trotz dieser für den Rohrzucker characteristischen Eigenschaften lieferte die alkoholische Lösung beim Verdunsten nur einen nicht krystallisirenden Syrup. Als dieser aber mit Baryt behandelt wurde, entstand ein gut characterisirtes unlösliches Saccharat, welches nach der Entfernung des Baryts mit Kohlensäure beim Verdunsten schöne Krystalle von reinem Rohrzucker lieferte. — Bei derselben Behandlung der im September geernteten Knollen wurde weder Zucker noch ein Saccharat erhalten.

Es folgt hieraus mit ziemlicher Gewissheit, dass das während der erstern Vegetationsperiode in grosser Menge gebildete Inulin sich später in zwei andere Producte verwandelt, nämlich in krystallisirbaren Rohrzucker und in einen nicht krystallisirbaren, optisch unwirksamen Zucker, ähnlich demjenigen, den man bei der Gährung des Invertzuckers antrifft.

Ueber die Darstellung von Berberin aus Coscinium Fenestratum.

Von John Stenhouse.

(Chem. Soc. J. 5, 187.)

Das Holz von Coscinium fenestratum, einer in Ceylon und anderen Theilen Indiens häufig vorkommenden Menispermacee, aus dem J. D. Perrino zuerst Berberin gewann, liefert bei der Behandlung auf die folgende Weise $1^1/_2$—$3^1/_2$ Proc. der reinen Base.

Man löst 1 Thl. essigsaures Blei in 3 Thln. Wasser, fügt zu der siedenden Lösung 1 Thl. sehr fein geschlämmter Bleiglätte in kleinen Mengen, erhitzt, bis das Ganze eine dicke breiige Masse bildet, verdünnt mit 100 Thln. Wasser und kocht damit 20 Th. des fein zerkleinerten Holzes. Nach 3 stündiger Digestion filtrirt man durch einen Spitzbeutel, erhitzt das zurückbleibende Holz noch 2 mal mit derselben Quantität Wasser und wendet diese schwachen Lösungen statt des Wassers bei der Extraction neuer Mengen von Holz an. Das erste Filtrat wird nach dem Zusatz von etwas fein gepulverter Bleiglätte concentrirt, bis beim Erkalten das Berberin in dunkelbraunen Nadelbüscheln herauskrystallisirt. Die Mutterlauge davon wird mit Salpetersäure stark angesäuert und 24 Stunden stehen gelassen, wodurch das noch vorhandene Berberin als salpetersaures Salz gefällt

wird, welches in Lösungen, die einen kleinen Ueberschuss an Salpetersäure enthalten, sehr wenig löslich ist. Das so erhaltene salpetersaure Salz kann durch Kochen mit 10 Thln. Wasser und Zusatz von Ammoniak in Berberin verwandelt werden, aber es ist vortheilhafter, anstatt des Ammoniaks Kalkhydrat anzuwenden, da Ammoniak, Kali und Natron sämmtlich das Berberin etwas zersetzen und in eine dunkelbraune Substanz verwandeln. — Um das so gewonnene Berberin zu reinigen, löst man es in siedendem Wasser, fügt basisch essigsaures Blei hinzu, so lange als noch ein Niederschlag entsteht und filtrirt heiss. Das Filtrat gesteht zu einer aus gelben Nadeln bestehenden Masse, die aber noch Blei und organische Verunreinigungen enthalten. Man löst sie nach dem Abpressen in siedendem Wasser, behandelt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, säuert mit Essigsäure an und lässt erkalten. Die glänzenden gelben Nadeln, die sich abscheiden, sind nahezu reines Berberin. Sie werden abgepresst und bei mässiger Wärme getrocknet. Absolut rein erhält man sie jetzt nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Das Berberin ist löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. In dem Holze scheint das Berberin mit einer organischen Säure zu einem selbst in siedendem Wasser wenig löslichen Salze vereinigt zu sein, denn der heisse wässrige Auszug des Holzes giebt nach dem Ausfällen mit basisch essigsaurem Blei und Verdunsten nur eine geringe Menge Berberin.

Der Verf. hat die obige Methode mit gutem Erfolge auch zur Darstellung des Theïns aus dem Thee angewandt.

Quantitative Analyse durch beschränkte („limited") Oxydation. Beispiele: Milchsäure und Diäthoxalsäure.

Von E. T. Chapman und M. H. Smith.

(Chem. Soc. J. 5, 173, April 1867.)

Durch chromsaures Kali und verdünnte Schwefelsäure wird die Milchsäure zu Kohlensäure und Aldehyd, resp. Essigsäure oxydirt. Die Verf. haben die Menge der gebildeten Oxydationsproducte quantitativ bestimmt. Zur Bestimmung der Kohlensäure wurde eine abgewogene Menge von milchsaurem Baryum mit einer 10proc. Chromsäurelösung (s. diese Zeitschr. N. F. 3, 113) auf dem Wasserbade erwärmt, das sich entwickelnde Gas, um Wasser, Aldehyd u. s. w. zurückzuhalten, zuerst durch einen gut abgekühlten, mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Will-Varrentrapp'schen Stickstoffapparat und dann in einen gewogenen Kaliapparat geleitet. Zur Bestimmung der Essigsäure wurde das Baryumsalz $1^1/_2$ Stunden mit 10proc. Chromsäurelösung in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt, dann die überschüssige Chromsäure mit Zink und Schwefelsäure reducirt, die

gebildete flüchtige Säure in das Baryumsalz übergeführt, dieses gewogen und darauf analysirt. Aus dem milchsauren Salze wurden auf diese Weise 7,69—7,76 Proc. Kohlenstoff in Form von Kohlensäure und 15,21 Proc. in Form von Essigsäure erhalten. Frankland und Duppa betrachten die Milchsäure als Oxalsäure, in welcher ein Sauerstoffatom durch Methyl und Wasserstoff ersetzt ist.

$$\left\{\begin{matrix} CO,HO \\ CO,HO \end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix} C(CH_3,H)HO \\ CO,HO \end{matrix}\right.$$

Oxalsäure Milchsäure

Nach dieser Formel sind im Baryumsalz 7,62 Proc. Kohlenstoff als Oxatyl und 15,24 Proc. in der Essigsäureform, was mit den obigen Resultaten scharf übereinstimmt.

Die Verf. haben die Diäthoxalsäure von Frankland und Duppa in ähnlicher Weise oxydirt und als nächste Oxydationsproducte Kohlensäure und das Propion von Wanklyn (diese Zeitschr. N. F. 2, 249 u. 567) erhalten, welches bei weiterer Oxydation gleiche Mol. Essigsäure und Propionsäure liefert. Die Kohlensäure wurde bei diesem Versuche durch den Verlust eines nach dem Princip der Kohlensäurebestimmungsapparate construirten Apparates bestimmt. Der Versuch ergab, dass die Oxydation nach der Gleichung

$$\left\{\begin{matrix} C(C_2H_5)_2HO \\ CO(HO) \end{matrix}\right. + O = H_2O + CO_2 + C(C_2H_5)_2O$$

verläuft. 100 Th. Diäthoxalsäure lieferten 33,37 Th. CO_2 und 65,7 Th. Propion, während die Theorie 33,33 Th. CO_2 und 65,15 Th. Propion verlangt.

Das Propion siedete constant bei 101°, das spec. Gewicht war bei 0° = 0,8145, bei 15° = 0,8015. Es löst sich in ungefähr 24 Thln. Wasser, viel weniger in Salzlösungen und scheint in einer gesättigten Lösung von Chlorcalcium ganz unlöslich zu sein. Von Oxydationsmitteln wird es nicht leicht angegriffen, aber bei 15stündigem Erhitzen mit 10proc. Chromsäurelösung in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade zersetzt es sich glatt nach der Gleichung

$$C(C_2H_5)_2O + O_3 = C_3H_6O_2 + C_2H_4O_2.$$

Die Verf. erhielten aus 100 Thln. Propion 310,45 Th. Baryumsalz der gebildeten flüchtigen Säuren mit 50,94 Proc. Baryumgehalt, während die obige Gleichung 312,8 Th. Salz mit 50,93 Proc. Baryumgehalt erfordert. Die Propionsäure und Essigsäure wurden so gut wie möglich von einander getrennt und nachgewiesen, dass keine andere Säure vorhanden war. Diese Versuche sind eine directe Bestätigung der von Frankland und Duppa für die Diäthoxalsäure aufgestellten Formel, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden.	Berechnet.
C als Oxatyl, in Form von Kohlensäure gewogen . . .	9,10	9,09
C in der Propylform, als propionsaures Baryum gewogen	27,29	27,27
C in der Aethylform als essigsaures Baryum gewogen .	18,20	18,18

Allgemeine Methode, um organische Verbindungen zu reduciren und mit Wasserstoff zu sättigen.

Von Berthelot.

(Compt. rend. 64, 760, 786 u. 829.)

2. *Theil.*[1]) — 1. *Benzol.* Wird durch Erhitzen mit 80 Theilen Jodwasserstoffsäure fast vollständig in Hexylwasserstoff C_6H_{14} verwandelt, das bei 69° siedet und alle Eigenschaften des Petroleumkohlenwasserstoffs besitzt. Gleichzeitig entsteht eine kleine Menge von Propylwasserstoff, welche direct aus dem Benzol nach der Gleichung

$$C_6H_6 + 5H_2 = 2C_3H_8$$

gebildet werden muss, denn auf den Hexylwasserstoff wirkt die Jodwasserstoffsäure nicht ein Bei Anwendung von 20 Theilen Jodwasserstoffsäure erfolgt die Reaction nach der Gleichung

$$C_6H_6 + 3HJ = C_3H_8 + 3C + H + 3J.$$

Propylwasserstoff und Kohle treten überhaupt bei der Reaction von 20 Thln. Jodwasserstoffsäure auf alle aromatischen Substanzen auf.

2. *Chlorderivate.* Mit 20 Thln. Jodwasserstoffsäure erzeugen die Verbindungen C_6H_5Cl, C_6Cl_6 und $C_6H_6Cl_6$ wieder Benzol.

3. *Toluol.* Mit 80 Thln. Säure entsteht bei 94—96° siedender Hextylwasserstoff

$$C_7H_8 + 4H_2 = C_7H_{16}$$

mit 20 Thln. Säure erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung

$$C_7H_8 + 2HJ = C_3H_8 + 4CH + H_2 + 2J.$$

4. *Benzoësäure.* Mit 80 Thln. Säure entsteht Hextylwasserstoff als Hauptproduct, daneben etwas Hexylwasserstoff, mit 20 Thln. Säure entstehen Benzol und Toluol, letzteres als Hauptproduct.

5. *Bittermandelöl.* Mit 20 Thln. Säure entsteht als Hauptproduct Toluol, daneben etwas Benzol und höhere Homologe.

6. *Cumol.* Mit 80 Thln. Säure entsteht bei 135—140° siedender Nonylwasserstoff C_9H_{20}.

Der Verf. betrachtet nach dieser Reaction das Benzol als ein verdoppeltes Propylderivat = $(C_3H_3)_2$ und hoffte dasselbe durch die electrische Zersetzung des aconitsauren Kali's nach der Gleichung

$$C_6H_6O_6 = 3H + 3CO_2 + (C_3H_3)_2$$

zu erhalten, aber der Versuch ergab ein ganz anderes Resultat, am

1) Fortsetzung der Abhandlung in dieser Zeitschr. N. F. 3, 213. Wir erwähnen, dass in der Originalabhandlung die erhaltenen Resultate mit derselben Kürze wie in diesem Auszuge angegeben sind und dass sich nirgends eine Andeutung findet, wie der Verf. die einzelnen Producte isolirt, ob er sie analysirt oder auf welche Weise sonst er ihre Zusammensetzung und Identität mit bekannten Verbindungen nachgewiesen hat. F.

positiven Pol entwickelte sich Sauerstoff, gemischt mit Kohlenoxyd und etwas Acetylen. Dieselben Gase entstanden bei der Zersetzung des benzoësauren Kali's, also durch Zersetzung des Benzolrestes C_6H_5:

$$(C_6H_5)_2 + 14O = C_2H_2 + 10CO + 4H_2O.$$

3. *Theil.* — *Stickstoffhaltige Körper.* Diese werden unter dem Einfluss von überschüssiger Jodwasserstoffsäure in Ammoniak und gesättigte Kohlenwasserstoffe verwandelt. Das *Methylamin* liefert Sumpfgas, das *Aethylamin:* Aethylwasserstoff, das *Anilin* (mit 20 Thln. Säure): Benzol, das *Acetamid:* Aethylwasserstoff, das *Propionitril:* Propylwasserstoff. Die *Blausäure* bildet mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure bei beginnender Rothglühhitze Sumpfgas, das *Cyangas* mit wässriger Blausäure bei 275° eine gewisse Quantität Aethylwasserstoff. Das *Indigblau* liefert mit 80—100 Thln. Säure ebenfalls Sumpfgaskohlenwasserstoffe hauptsächlich Hexylwasserstoff, daneben aber eine beträchtliche Quantität Octylwasserstoff. Auch das *Albumin* verwandelt sich mit 100 Thln. Säure in Ammoniak und Sumpfgaskohlenwasserstoffe.

4. *Theil.* — 1. *Diphenyl.* Giebt mit 80 Thln. Säure fast nur Hexylwasserstoff, mit 20 Thln. Säure dagegen Benzol, Propylwasserstoff und Kohle.

2. *Styrol.* Mit 80 Thln. Säure verwandelt es sich langsam in Octylwasserstoff, aber zugleich entsteht eine kleine Menge Hexylwasserstoff. Mit 20 Thln. Säure verwandelt es sich fast vollständig in *Styrolwasserstoff* C_8H_{10}, welcher wahrscheinlich mit Fittig's Aethylbenzol identisch ist. Daneben entsteht etwas Benzol.

3. *Aethylbenzol* wird durch 80 Thl. Säure langsam in Octylwasserstoff als Hauptproduct und in etwas Hexylwasserstoff zerlegt.

$$C_8H_{10} + 4H_2 = C_8H_{18}$$
$$C_6H_4(C_2H_6) + 5H_2 = C_6H_{14} + C_2H_6.$$

4. *Naphtalin.* Mit 80 Thln. Säure entsteht viel Decylwasserstoff, daneben durch Spaltung etwas Hexyl- und Octylwasserstoff. Mit 20 Thln. Säure bildet sich bei gemässigter Einwirkung als Hauptproduct *Naphtylwasserstoff* $C_{10}H_{10}$, eine stark riechende, gegen 200° siedende Flüssigkeit, die in rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure in der Kälte löslich ist und durch Pikrinsäure nicht gefällt wird. Bei Rothglühhitze entsteht daraus wieder Naphtalin. Derselbe Kohlenwasserstoff ist im Steinkohlentheer und unter den Polymeren des Acetylens (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 661) enthalten, er bildet sich, wenn man die Kaliumverbindung des Naphtalins $C_{10}H_8K_2$ mit Wasser zersetzt (diese Zeitschr. N. F. 2, 721). Führt man indess bei Anwendung von 20 Thln. Säure die Einwirkung zu Ende, so entstehen 1. eine bei 175—180° siedende Flüssigkeit $C_{10}H_{14}$, welche identisch mit dem Diäthylbenzol zu sein scheint; 2. Aethylbenzol und 3. etwas Benzol. Das Alizarin liefert bei vollständiger Reduction dieselben Producte wie das Naphtalin.

5. *Anthracen.* Mit 80 Thln. Säure entsteht Tetradecylwasserstoff $C_{14}H_{30}$ als Hauptproduct, daneben in beträchtlicher Quantität Hextylwasserstoff und etwas Hexylwasserstoff. Mit 20 Thln. Säure bildet sich als Hauptproduct Toluol, daneben eine Spur Benzol und eine kleine Menge eines flüssigen über 260° siedenden Kohlenwasserstoffs (Anthracenwasserstoff oder Ditolyl $C_{14}H_{14}$?).

6. *Polyäthylene* (Weinöl). Der Kohlenwasserstoff, den der Verf. hauptsächlich untersucht hat, siedete gegen 280° und entsprach der Formel $C_{16}H_{32}$. Mit Jodwasserstoff lieferte er die Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{34}$, $C_{12}H_{26}$, C_6H_{14} und C_2H_6. Die Polypropylene gaben analoge Resultate.

7. *Terpentinöl und Polymere.* Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure führt dazu, das Terpentinöl als Condensationsproduct eines Kohlenwasserstoffs C_5H_8 zu betrachten, denn es liefert ausser dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{22}$ eine gewisse Quantität Amylwasserstoff C_5H_{12}. Das gegen 300° siedende *Colophen* ist die trimere Verbindung $(C_5H_8)_3$. Dieses folgt aus der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure[1]). Die tetramere Verbindung $(C_5H_8)_4$ siedet erst gegen 400°. Daraus besteht das Hauptproduct der Einwirkung von Fluorbor auf Terpentinöl. Bei gemässigter Einwirkung von 20 Thln. Säure liefert das Terpentinöl zuerst einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, der weniger beständig als das Terpentinöl ist. Bei längerer Einwirkung erhält man Sumpfgaskohlenwasserstoffe, gemengt mit etwas Xylol oder einem analogen Kohlenwasserstoff.

5. Theil. — 1. *Bitumen.* Der Verf. bezeichnet mit diesem Namen den durch Condensation des Benzols erhaltenen schwarzen, festen, in allen Lösungsmitteln nahezu unlöslichen Körper (diese Zeitschrift N. F. 2, 707). Mit 100 Thln. Säure auf 275° erhitzt liefert es Hexylwasserstoff und einen öligen, fast festen Kohlenwasserstoff, der von rauchender Salpetersäure, rauchender Schwefelsäure, von einem Gemisch beider Säuren und von Brom in der Kälte nicht angegriffen wird ($C_{18}H_{38}$ oder $C_{24}H_{50}$?). 100 Th. Säure genügen indess zur vollständigen Zersetzung nicht, etwa 1/3 des Bitumen blieb unangegriffen und eine Spur Benzol wurde regenerirt[2]).

2. *Ulmin*, aus Rohrzucker mit conc. Salzsäure dargestellt, verwandelte sich beim Erhitzen mit 100 Thln. Säure fast vollständig in Sumpfgaskohlenwasserstoffe. Das Hauptproduct siedete gegen 200° und entsprach der Formel $C_{12}H_{26}$, zugleich bildete sich in ansehnlicher Quantität ein öliger, erst bei Dunkelrothglühhitze flüchtiger Kohlenwasserstoff derselben Reihe ($C_{24}H_{50}$?).

3. *Holz.* Das Holz liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure dieselben Producte, wie das Ulmin: sehr viel des Kohlenwasserstoffs

---

1) Welche Producte bei dieser Einwirkung entstehen, giebt der Verf. indess nicht an. F.

2) Der Verf. erwähnt hier, dass das Phenol bei gemässigter Einwirkung von 20 Thln. Säure in Benzol verwandelt wird. F.

$C_{12}H_{26}$, einen schwer flüchtigen öligen Kohlenwassersoff ($C_{24}H_{50}$?) und Hexylwasserstoff C_6H_{14}.

4. *Holzkohle.* Mit 100 Thln. Säure erhitzt lieferte die leichte, poröse, zum Zeichnen angewandte Kohle dieselben Kohlenwasserstoffe, wie das Holz. Nur etwa $^1/_3$ der angewandten Kohle widerstand der Einwirkung und ging in ein wasserstoffreicheres, dem Bitumen nahe stehendes Product über.

5. *Steinkohle.* Verhält sich wie Ulmin und Holzkohle. Mit 100 Thln. Säure lieferte sie 60 Procent verschiedener Sumpfgaskohlenwasserstoffe, die zwischen 70° und dunkler Rothgluth überdestillirten. Etwa $^1/_3$ der Steinkohle war nicht umgewandelt, hatte aber die Eigenschaften des Bitumen angenommen. — Der Verf. ist übrigens überzeugt, dass ein stärkeres Glühen der Kohle die Umwandlung in Kohlenwasserstoffe um so schwieriger macht, je mehr sich die Kohle dem reinen Kohlenstoff nähert, denn Holzkohle wird nicht mehr von der Jodwasserstoffsäure angegriffen, wenn sie durch Glühen im Chlorgas vollständig von Wasserstoff befreit ist. Auch natürlicher Graphit und Kohlenoxyd widerstehen dem Reagenz, aber der Schwefelkohlenstoff geht in trocknem Zustande bei beginnender Rothgluth in Sumpfgas über:

$$CS_2 + 8HJ = CH_4 + 2H_2S + 4J_2.$$

6. *Reiner Kohlenstoff.* Mit Hülfe von 2 Reactionen kann man auch den reinen Kohlenstoff auf nassem Wege in Kohlenwasserstoffe verwandeln. Reiner Kohlenstoff, sowie man ihn durch Behandlung von Zeichenkohle mit Chlor bei Weissglühhitze erhält, besitzt die Eigenschaft, sich bei 80° langsam in Salpetersäure zu lösen und eine braune Substanz zu liefern, welche mit Jodwasserstoffsäure in ähnliche Kohlenwasserstoffe, wie das Holz sie liefert, übergeht.

Der Verf. glaubt, dass das Petroleum in der Erde durch ähnliche Reactionen, wie die beschriebenen, aus Steinkohlen oder organischen Ueberresten entstehe, indem entweder die gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Alkalimetallen oder auch Schwefelwasserstoff die Reduction bewirkt.

Ueber einige Abkömmlinge vom Benzoin.

Von N. Zinin.

(Akad. z. St. Petersburg. 11, 151 [1866].)

Wenn man 1 Theil Benzoin mit etwas mehr als seinem anderthalbfachen Gewichte rauchender, ungefähr bei + 8° C. gesättigter Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohr 7—8 Stunden lang auf + 130° erhitzt, so wandelt es sich in ein auf der Säure schwimmendes Oel um, welches nach dem Erkalten langsam, beim Oeffnen

des Rohrs sogleich zu einer blättrigen Masse erstarrt. Schwächere Salzsäure wirkt bei + 160—170° ebenso, unter noch nicht ermittelten Bedingungen scheinen hierbei zuweilen auch andere Verbindungen entstehen zu können. Die blättrige Masse hat dasselbe Gewicht wie das angewandte Benzoin. Sie lässt sich leicht in 3 Verbindungen zerlegen. Eine in weissen Schuppen krystallisirende Verbindung lässt sich, da sie in Aether wenig löslich ist, dadurch erhalten, dass man die übrigen Verbindungen durch Lösen in Aether entfernt. Mischt man die ätherische Lösung mit Alkohol, destillirt den Aether ab und lässt den Rückstand erkalten, so erhält man noch eine Menge der Schuppen, welche sich in kaltem Alklkohol noch weniger als in Aether lösen. Man kann auch die ursprüngliche Masse gleich mit Alkohol behandeln, erhält aber dann gefärbtere Schuppen. Im Ganzen erhält man von den Schuppen ungefähr 28 Proc. vom Gewicht des angewandten Benzoins. Die nach der Abscheidung der Schuppen rückständigen alkoholischen oder ätherischen Lösungen haben eine gelbe Farbe und geben beim Verdunsten Krystalle von Benzil, deren Menge ungefähr 26 Proc. beträgt. Der gegen 40 Proc. betragende Rückstand des angewandten Benzoins bildet ein dickes, gelbes Oel, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Die schuppige Verbindung, die der Verf. *Lepiden* $C_{28}H_{20}O$ nennt, ist in Wasser unlöslich, von kochendem 94 proc. Alkohol lösen sie 170 Th., aber beim Stehen scheidet sich fast alles wieder aus, so dass höchstens noch 1 Th. auf 1000 Th. Alkohol gelöst bleibt. Die alkoholische Lösung kann bis auf 1 Th. in 76 Th. Alkohol eingedampft werden, ehe sie Krystalle absetzt. 52 Th. Aether lösen ungefähr 1 Th. Lepiden bei 17°, bei 100° sind nur 38 Th. Aether nöthig. Von kochendem Eisessig sind 28 Th. erforderlich, in der Kälte bleibt nur 1 Th. Lepiden auf 500 Th. Eisessig gelöst. Von Benzol sind 8 in der Kälte und 2 Th. beim Erwärmen auf 1 Th. Lepiden zur Lösung nöthig. Aus Alkohol und Essigsäure krystallisirt es in federartigen flachen Nadeln und Blättern, die unterm Mikroskope als sechsseitige Tafeln erscheinen. Es schmilzt bei 175° und bleibt überhitzt lange zähe und verdampft bei 220°.

Alkoholische Kalilauge oder festes Aetzkali zersetzen Lepiden beim Kochen nicht. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. bei gewöhnlicher Wärme über die Krystalle gegossen, dass sie 2 Linien hoch über diesen steht, verwandelt sie in feine Nadeln, die man aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisiren kann. Grössere Mengen erhält man, wenn man 1 Th. Lepiden mit 10 Th. Essigsäure zum Kochen erhitzt und der ziemlich gelösten Masse 1 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 3 Th. Eisessig zusetzt. Es entweichen dann rothe Dämpfe unter Aufwallen, setzt man dann noch etwas Säuremischung zu, so erstarrt beim Erkalten die Masse zu gelben Nadeln. Weniger leicht kann diese Oxydation durch eine Lösung von Chromsäure in Essigsäure bewirkt werden. Bei Anwendung einer grösseren Menge von Chromsäure erhält man ein Harz, das sich bei Zusatz von viel

Wasser ausscheidet und aus seiner Lösung in Essigsäure oder Aether in vierseitigen, quadratischen Tafeln krystallisirt. Starke Salpetersäure bildet aus dem Lepiden auch ein Harz. Die krystallisirte Verbindung aus dem Harz ist *Oxylepiden* $C_{28}H_{20}O_2$, sie ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in Aether. 1 Th. erfordert ferner 200 Th. Alkohol von 94 Proc.; und 22 Th. Essigsäure zur Lösung, beim Erkalten scheidet sich aus den Lösungen fast alles Oxylepiden aus und zwar aus Essigsäure in vierseitigen Prismen. In Benzol ist es leicht löslich. Es schmilzt bei + 220°. Bis zum Sieden erhitzt erstarrt es als Harz, ist dann leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus diesen Lösungen in Nadeln mit anderen Eigenschaften. Diese Nadeln sind unzersetzt flüchtig und erstarren als Harz. Die kochende Lösung der Verbindung in Essigsäure mit Zink behandelt giebt Lepiden. Kocht man 1 Th. Oxylepiden mit 16—20 Th. einer Lösung von 1 Th. Kali in 10 Th. Alkohol bis zur Hälfte ein, so lösen sich alle Nadeln und Wasser scheidet aus der Lösung Krystalle ab, die nicht Oxylepiden sind. — Erhitzt man 1 Th. Lepiden mit 10 Th. Essigsäure und setzt Brom in kleinen Mengen zu, so erstarrt beim Erkalten die Masse zu flachen Nadeln $C_{28}H_{18}Br_2O$, die man mit Alkohol farblos waschen kann. Sie sind in Wasser unlöslich und 1 Th. löst sich in 410 Th. Alkohol von 94 Proc.; und in 66 Th. Essigsäure (krystallisirt daraus in der Benzoësäure ähnlichen Blättern) oder 50 Th. Aether. Die Verbindung schmilzt bei + 190° und erstarrt überhitzt als Harz. Mit Salpetersäure giebt das Bibromlepiden dem Oxylepiden ähnliche Nadeln.

Mit Phosphorchlorid giebt Lepiden eine röthliche Flüssigkeit, die nach dem Waschen mit Wasser und Krystallisiren aus Alkohol oder Aether Nadeln bildet.

Ueber die Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks auf Monochloressigsäureäther. Von W. Heintz. — Verf. hat gefunden, dass durch Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak auf Monochloressigäther bei 120° ausser Kohlensäure die nämlichen Producte entstehen, die durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure erhalten werden, nämlich: Glycocoll, Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure. Von der Triglycolamidsäure hat Verf. nachgewiesen, dass zuerst der Aether derselben entsteht, von den beiden andern Körpern wurde das Gleiche wahrscheinlich gemacht, wenn schon Diglycolamidsäureäther und eine ätherartige Verbindung des Glycocolls nicht isolirt werden konnten. (Ann. Ch. Pharm. 141, 355.)

Bereitung von Buttersäure und Butteräther. Von Dr. Julius Stinde. — An einen mässig warmen Ort bringe man ein grosses hölzernes Fass, schütte in dasselbe 100 Pfund wohl zerkleinerter Schoten von Johannisbrod (Ceratonia Siliqua) und giesse soviel Wasser von 28° C. darauf, bis ein dünner Brei entsteht. Nach 4—5 Tagen fügt man noch 24 Pfund Schlemmkreide hinzu und wartet die Gährung ab. Rührt den Brei um und setzt, wenn es nöthig ist, lauwarmes Wasser zu. Nach 6 Wochen kann man den Brei aus dem Fasse in einer kupfernen Blase mit einem Gemische von

36 Pfund englischer Schwefelsäure und 60 Pfund Weingeist von 95° Tralles destilliren, um Buttersäure zu erhalten.

(Hamb. Gewerbebl. 1866, 328 durch polyt. Notizblatt. 1867, 89.)

Ueber die Elementarzusammensetzung der thierischen Fette, insbesondere der Fette vom Schaf, vom Rind und vom Schwein. Von E. Schulze und A. Reinecke. — Die Kenntniss der Elementarzusammensetzung der thierischen Fette ist für die Untersuchungen über die Ernährung der Thiere und über den thierischen Haushalt unentbehrlich. Man hat bisher bei solchen Untersuchungen gewöhnlich die von Chevreul für die Zusammensetzung der Fette erhaltenen Zahlen zu Grunde gelegt; z. B. ist dies von Bischof und Voit bei ihren Untersuchungen über die Ernährung des Fleischfressers geschehen. Die Zahlen verdienen schon deshalb kein unbedingtes Zutrauen, weil sie nach den früheren unvollkommenen Methoden erhalten wurden; sie sind aber auch mit den Kenntnissen, welche wir jetzt durch die Arbeiten von Heintz und Anderen über die thierischen Fette besitzen, *unvereinbar*.

Eine Wiederholung und Vervollständigung der Bauschanalysen der thierischen Fette erscheint daher dringendes Bedürfniss. Einen Beitrag zur Abhilfe desselben soll die nachfolgende Untersuchung liefern, welche auf Veranlassung des Herrn Professor Henneberg unternommen wurde.

I. *Fette vom Schaf, Rind und Schwein.* Bei der Untersuchung derselben suchte man folgende Fragen zu beantworten: 1. Welche Zusammensetzung und welchen Schmelzpunct hat das Fett der genannten Hausthiere? 2. Kommen Unterschiede in der Zusammensetzung vor a. je nach der Körperstelle, von welcher das Fett stammt? b. je nach der Individualität und dem Mastungszustande der Thiere? 3. In welchem Verhältnisse ist das *Fettgewebe* zusammengesetzt aus *Fett, Membran* und *Wasser?* Finden sich bestimmte Beziehungen zwischen den beiden letzteren Bestandtheilen?

Die Untersuchung wurde in folgender Weise ausgeführt: Die zu analysirenden Proben[1]) des Fettgewebes wurden sofort nach der Tödtung des betreffenden Thieres ausgeschnitten, in gut verschlossene Gläser gefüllt und in denselben gewogen. Sie wurden dann in gewogene Porzellanschalen gebracht und 2—3 Tage im Dampftrockenschranke, darauf noch etwa 24 Stunden (bis das Gewicht constant wurde) im Luftbade bei einer Temperatur von 110—115° getrocknet. Der Gewichtsverlust ergab den *Wassergehalt* des Fettgewebes.

Nachdem dasselbe nun gröblich zerschnitten war, wurde das Fett ausgeschmolzen und durch Filtration von der Membran getrennt. Letztere, welche noch einen bedeutenden Theil des Fettes aufgesogen enthielt, wurde in einer, mit aufwärts gerichtetem Liebig'schen Kühler verbundenen Kochflasche so oft mit siedendem Aether ausgezogen, bis sie an denselben kein Fett mehr abgab. Um die ätherischen Fettlösungen von der Membran zu trennen, setzten die Verf. auf die Kochflasche, in welcher das Ausziehen ausgeführt wurde, einen doppelt durchbohrten Kork auf, versehen mit 2 Glasröhren, welche ganz den in einer gewöhnlichen Spritzflasche befindlichen glichen, nur dass das bis auf den Boden der Flasche reichende sogenannte *Steigrohr* unten etwas ausgeweitet und mit einer doppelten Lage von Linon überbunden war. Durch Einblasen von Luft in das kürzere, dem *Blasrohr* der Spitzflasche entsprechende Glasrohr gelingt es leicht, die Flüssigkeit in ein nebenstehendes Gefäss hinüberzuspritzen, während die Membran durch das Linon vollständig zurückgehalten wird. Bequemer noch ist es, das kürzere Glasrohr durch ein mit Quetschhahn versehenes Kautschuckrohr zu verschliessen und die Kochflasche auf ein Wasserbad zu setzen. Die in

---

1) Dieselben waren, wo nicht das Gegentheil besonders bemerkt ist, stets frei von Blut- und Fleischtheilen, sowie von den das Fettgewebe einschliessenden stärkeren Häuten.

derselben sich entwickelnden Aetherdämpfe pressen in kurzer Zeit die Flüssigkeit durch das Steigrohr in ein nebenstehendes Gefäss hinüber. Nach 7—8maligem Ausziehen ist die Membran frei von Fett. Sie wurde dann bei 110° getrocknet und gewogen. Die von einer jeden Fettprobe erhaltenen ätherischen Lösungen werden vereinigt, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Fett, unter Vermeidung jeglichen Verlustes, zu der von demselben Fettgewebe durch Ausschmelzen erhaltenen Fettportion hinzugefügt. Die vereinigte Fettmenge wurde dann noch einmal geschmolzen und durch Papier filtrirt. Die so gewonnenen Fette waren von weisser, bei einigen Sorten ins Gelbliche spielender Farbe. Geschmolzen bildeten sie eine vollkommen klare, mehr oder weniger gelbliche Flüssigkeit. Sie waren vollkommen frei von Aschenbestandtheilen. Um zu prüfen, ob das zwischen das Muskelfleisch eingelagerte Fett dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das im Fettgewebe zu grösseren Massen vereinigte, stellte man solches durch Ausziehen von magerm Ochsen- und Hammelfleisch mit Aether dar. Das Fleisch wurde zunächst fein gehackt und etwa eine Stunde lang mit Wasser gekocht. Nach dem völligen Erkalten wurde die Flüssigkeit durch Linon filtrirt. Das Fleisch und das auf der Flüssigkeit schwimmende Fett blieben auf dem Filter zurück. Der Filterrückstand wurde getrocknet und mit siedendem Aether ausgezogen. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Fett wurde zur Reinigung in geschmolzenem Zustande mit Wasser durchgerührt, dann abgehoben und getrocknet. Die so erhaltenen Fette waren bräunlich gefärbt und nicht völlig rein; sie hinterliessen beim Verbrennen Spuren von Asche. Die Elementaranalyse der Fette führte man in folgender Weise aus:

Das zu analysirende Fett wurde geschmolzen und, um eine möglichst homogene Masse zu erhalten, mit einem Platinspatel tüchtig durchgerührt. Es wurde dann die zur Analyse nöthige Menge mit einem Glasstab herausgenommen und auf ein 15—18 Centimeter langes, aus einer dünnwandigen Glasröhre verfertigtes Schiffchen gestrichen. Diese brachte man in eine vorgerichtete Verbrennungsröhre und füllte dieselbe mit mittelfeinem gekörnten Kupferoxyd bis oben an, so dass das Schiffchen davon überdeckt war. Das gefüllte Rohr wurde etwa 10 Minuten lang auf einem Wasserbad gelinde erwärmt. Das Fett schmolz und wurde durch das Kupferoxyd aufgesogen. Es verbrannte dann bei Ausführung der Analyse leicht, regelmässig und ohne Kohleabscheidung. Alle Analysen wurden im Sauerstoffstrome vollendet. Zur Bestimmung der Schmelzpuncte (in °C.) wurden die geschmolzenen Fette in feine, aus dünnwandigen Glasröhren verfertigte Capillarröhrchen gesogen und diese, nachdem sie am untern Ende zugeschmolzen und die Fette vollkommen erstarrt waren, nebst einem Thermometer in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, welches durch eine Spirituslampe langsam erwärmt wurde, eingesenkt. Die Temperatur, bei welcher das Röhrchen vollkommen *durchsichtig* wurde, galt als *Schmelzpunct*. Lässt man, nachdem dieser Punct erreicht ist, das Wasser erkalten, so zeigt das *Undurchsichtigwerden* des Röhrchens den *Erstarrungspunct* des Fettes an. Derselbe liegt 10—15° tiefer, als der Schmelzunct. Einige der leicht flüssigen Fette erstarrten erst nach dem völligen Erkalten. Wenn man, nach Erreichung des Schmelzpunctes und Entfernung des Feuers das Röhrchen herausnimmt, das Fett erstarren lässt und es nun wieder in das langsam erkaltende Wasser eintaucht, so bemerkt man, dass das Fett noch bei einer tief unter dem beobachteten Schmelzpuncte liegenden Temperatur wieder *durchsichtig* wird, also wieder *vollkommen schmilzt*. Die Temperatur, bei welcher das Schmelzen nicht wieder eintritt, das Fett also undurchsichtig bleibt, fällt *ungefähr* mit derjenigen zusammen, bei welcher das im Wasser erkaltende Fett erstarrt. Ist das Fett längere Zeit erstarrt gewesen, so zeigt es wieder den gewöhnlichen Schmelzpunct. Der nach der oben angegebenen Methode bestimmte Schmelzpunct eines Fettes ist derjenige Punct, bei welchem auch die schwer schmelzbarsten der in demselben enthaltenen Glyceride vollkommen flüssig geworden sind. Es liegt jedoch auf der Hand,

dass ein Gemenge von flüssigen und festen Glyceriden, wie die thierischen Fette es sind, nicht plötzlich, sondern allmälig aus dem starren in den flüssigen Zustand übergeht. Den Beginn des Flüssigwerdens kann man *ungefähr* bestimmen, indem man das untere Ende eines an beiden Seiten offenen Capillarröhrchens durch eine höchstens 5 Mm. lange Schicht des Fettes verschliesst, dasselbe in Wasser eintaucht, welches durch eine Spirituslampe erwärmt wird und nun die Temperatur bestimmt, bei welcher das flüssig werdende, aber dann *noch nicht völlig klare* Fett unter dem Drucke des Wassers im Röhrchen in die Höhe zu steigen beginnt. Dieselbe liegt bei den festeren Fetten 5—6°, bei den weicheren 8—10° unter dem nach der früheren Methode beobachteten Schmelzpuncte.

Aus den Versuchen ergiebt sich Folgendes: 1. Das *Hammelfett* besitzt eine mittlere Zusammensetzung von 76,61 Proc. C, 12,03 Proc. H, 11,36 Proc. O mit einem Schmelzpuncte von 41—52,5° und einem Erstarrungspuncte von 24—43°. Das *Ochsenfett* eine Zusammensetzung von 76,50 Proc. C, 11,91 Proc. H, 11,59 O mit einem Schmelzpuncte von 41—50° und einem Erstarrungspuncte, der zwischen gewöhnlicher Zimmertemperatur und 36° liegt. Das *Schweinefett* eine Zusammensetzung von 76,54 Proc. C, 11,94 H, 11,52 Proc. O mit einem Schmelzpuncte von 42,5—48° und einem Erstarrungspuncte zwischen Zimmertemperatur und 28°.

1. Das Hammelfett besitzt also im Durchschnitt einen etwas höheren Schmelzpunct, sowie einen um ein Geringes höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, als das Ochsen- und Schweinefett. Dies stimmt überein mit den Angaben von Heintz (Pogg. Ann. 87, 533; — 89, 579), dass im Hammelfett das Stearin, im Ochsenfett das Palmitin in verhältnissmässig grösserer Menge enthalten zu sein scheint.

Als mittlere Zusammensetzung der genannten Fette ist nach obigen Daten in runden Zahlen anzunehmen: Kohlenstoff = 76,5 Proc., Wasserstoff = 12,0 Proc., Sauerstoff = 11,5 Proc., zus. = 100,0 Proc.

Einen empirischen Ausdruck dafür bildet die Aequivalenz-Formel $C_{108}H_{99}O_{12}$.

Wo es sich um die Beziehungen zwischen Kohlehydraten und Fetten handelt, wird man statt der vorigen zweckmässiger Weise die eine oder andere der folgenden, einfachern, empirischen Formeln benutzen:

a.			b.		
C_{36}	= 76,87	Proc.	C_{36}	= 76,60	Proc.
H_{33}	= 11,74	„	H_{34}	= 12,05	„
O_4	= 11,39	„	O_4	= 11,35	„
	100,00	„		100,00	„

2. *Die Unterschiede, welche die von verschiedenen Körperstellen entnommenen Fette in ihrer Zusammensetzung zeigen, sind äusserst gering: sie betragen höchstens* 0,5 *Proc. im Kohlenstoff-*, 0,3 *Proc. im Wasserstoffgehalt.* Dass aber trotzdem in der Zusammensetzung dieser Fette aus festen und flüssigen Glyceriden beträchtliche Unterschiede stattfinden, beweist die *Verschiedenheit der Schmelzpuncte.* Das Nierenfett scheint im Allgemeinen das festeste, das Fett von Panniculus adiposus das leichtflüssigste zu sein.

Ein Einfluss des Mastungszustandes der Thiere auf die Zusammensetzung des Fettes konnte — soweit darüber überhaupt Versuche vorliegen — nicht mit voller Sicherheit beobachtet werden; indess scheint die unten mitgetheilte Untersuchung des Fettes von einem magern und einem fetten Hunde anzudeuten, dass die flüssigen Fette anfangs mehr vorherrschen.

3. *Der Wassergehalt des Fettgewebes steht in einer ganz bestimmten Abhängigkeit von dem Gehalt desselben an Membran, er steigt und fällt mit letzterem.* Bei dem Fettgewebe vom Hammel ist, nach den untersuchten Proben, das Verhältniss von Wasser zur Membran = 5,8 : 1; bei dem vom Ochsen = 6,0 : 1; bei dem vom Schweine = 4,7 : 1. Bei den beiden letztern ist die Regelmässigkeit so gross, dass man aus dem Gehalt des Fettgewebes an Membran den Wassergehalt bis auf etwa 1 Proc. genau würde

berechnen können; bei dem Fettgewebe vom Hammel finden sich etwas grössere Abweichungen.[1])

Ein Fettgewebe, welches ein leichtflüssiges Fett enthält, z. B. das des Panniculus adiposus, scheint stets reicher an Membran und also auch reicher an Wasser zu sein, als ein solches, welches ein festeres Fett enthält.

Untersuchung der Membranen des Fettgewebes vom Schaf, Rind und Schwein. — Dieselben stellten, nachdem sie durch Extraction mit Aether vom Fett vollkommen befreit und getrocknet waren, eine bräunliche, leicht zerreibliche Masse dar, in welcher einige festere weisse Häute, welche der Zerkleinerung etwas grösseren Widerstand entgegensetzten, zu bemerken waren.

Sie enthielten eine beträchtliche Menge von Mineralbestandtheilen, die Ochsenmembran z. B. gab 6,27 Proc. Asche. Um sie von solchen möglichst zu befreien, wurden sie 2—3 mal mit kaltem, destillirten, dann einmal mit durch Salzsäure schwach angesäuertem Wasser extrahirt. Um sie bequem trocknen zu können, wurden sie dann noch einmal mit Alkohol und Aether behandelt. Die Menge der Asche war nun bis auf etwa 1 Proc. heruntergegangen.

Die so vorbereiteten Membranen hatten folgende Zusammensetzung:

Membran vom

	Hammel	*Ochsen*	*Schwein*	
C	= 50,44	50,84	51,27	Proc.
H	= 7,19	7,57	7,25	„
N	= 15,39	15,85	15,87	„
O	= 26,09	25,19	24,88	„
Asche	= 0,89	0,55	0,73	„
	100,00	100,00	100,00	„

Die Membranen bestehen aus *mindestens* 2 *chemisch verschiedenen Substanzen.* Wenn man sie nämlich in feingepulvertem Zustande mit Wasser kocht, so löst sich nur ein Theil derselben auf, während der andere, auch bei länger fortgesetztem Kochen, anscheinend unverändert zurückbleibt.

Wenn man die vom unlöslichen Rückstand abfiltrirte Lösung concentrirt, so erstarrt sie nach dem Erkalten zu einer durchscheinenden Gallerte, welche sich in heissem Wasser vollständig wieder auflöst. Die Lösung wird nicht gefällt durch *Essigsäure*, sie giebt dagegen mit Quecksilberchlorid-Lösung einen flockigen Niederschlag.

Es scheint darnach, als ob diese Lösung *Glutin* enthält, und also der eine Theil der Membranen *leimgebendes Gewebe* ist. Der andere in Wasser unlösliche ist vielleicht identisch mit dem sogenannten *elastischen Gewebe.*[2])

Die Menge der uns zu Gebote stehenden Membran war zu gering, um eine ausführlichere chemische Untersuchung derselben unternehmen zu können.

II. *Die Fette des Hundes, der Katze und des Pferdes und das Menschenfett.* Nachdem für die Fette vom Schaf, Rind und Schwein eine fast gleiche Elementarzusammensetzung sich ergeben hatte, schien es wün-

1) Es möge hier bemerkt werden, dass auch bei den von Grouven (zweiter Bericht der Versuchs-Station Salzmünde, 85) untersuchten 4 Proben des Fettgewebes vom Ochsen eine solche Abhängigkeit des Wassergehaltes vom Gehalt an Membran sich zeigte.

2) Mulder (Physiolog. Chemie, 622) giebt an, dass die Membran der Fettzellen aus zwei über einander liegenden Häuten bestehe. Die eine derselben scheine leimgebendes Gewebe zu sein; woraus die andere bestehe, sei nicht genauer bekannt. Bidder und Schmidt (die Verdauungssäfte und der Stoffwechsel, 303) haben in der Bindesubstanz des Fettgewebes, welche sie für *Collagen* halten, 50,4 Proc. C, 7,1 Proc. H, 18,4 Proc. N und 24,1 Proc. O gefunden. Grouven (Vorträge über Agriculturchemie, 2. Auflage, 295) will in der Membran des Fettgewebes 22—25 Proc. N gefunden haben.

schenswerth, auch die Fette einiger anderen Hausthiere, sowie das Fett vom Menschen zu untersuchen, um zu prüfen, ob auch diese, wie zu erwarten stand, dieselbe Zusammensetzung besässen.

Die nachstehend aufgeführten Fette wurden in der früher beschriebenen Weise erhalten und behandelt. Der Gehalt des Fettgewebes an Membran und Wasser wurde jedoch nicht bestimmt, da der Zustand, in welchem die Verf. dasselbe erhielten, dies in den meisten Fällen unmöglich machte.

A. *Hundefett*. Nr. 1 vom Panniculus adiposus eines sehr fetten Hundes; von rein weisser Farbe. Schmelzpunct: 40°. Erstarrungspunct: 26°.

Nr. 2 von einem magern Hunde; durch Extraction fetthaltiger Gewebe und Därme, welche zuvor zur Entfernung sonstiger löslichen Stoffe mit Wasser ausgekocht waren, mit Aether gewonnen. Dasselbe schmolz bei 40° und war bei Zimmertemperatur zum Theil flüssig.

Mittlere Zusammensetzung: Nr. 1, C = 76,66 + H = 12,01 + O = 11,33 = 100,00 Proc. Nr. 2, C = 76,60 + H = 12,09 + O = 11,31 = 100,00 Proc.

B. *Katzenfett*. Von einer magern Katze; ganz in derselben Weise, wie das Hundefett Nr. 2, gewonnen. Es schmolz bei 38° und war bei Zimmertemperatur zum Theil flüssig. Mittlere Zusammensetzung: C = 76,56 + H = 11,90 + O = 11,44 = 100,00 Proc.

C. *Pferdefett*. Sogenanntes Kammfett. Aus dem geschmolzenen Fett begann erst etwa 12 Stunden nach dem Erkalten festes Fett in geringer Menge sich auszuscheiden, während der grösste Theil bei Zimmertemperatur völlig flüssig blieb. Mittlere Zusammensetzung: C = 77,07 + H = 11,69 + O = 11,24 = 100,00 Proc.

D. *Menschenfett*. Nr. 1 von den Nieren; von gelblicher Farbe; schmolz bei 41°; erstarrte erst nach dem völligen Erkalten und war bei Zimmertemperatur weich. Nr. 2 vom Panniculus adiposus; von gelblicher Farbe. Aus dem geschmolzenen Fett begann erst mehrere Stunden nach dem Erkalten festes Fett sich auszuscheiden, während der grösste Theil bei Zimmertemperatur flüssig blieb. Mittlere Zusammensetzung: Nr. 1, C = 76,44 + H = 11,94 + O = 11,62 = 100,00 Proc. Nr. 2, C = 76,80 + H = 11,94 + O = 11,26 = 100,00 Proc.

Nach den mitgetheilten Daten kann auch für die procentische Zusammensetzung des Hunde-, Katzen- und Menschenfettes in runden Zahlen angenommen werden: C = 76,5 + H = 12,0 + O = 11,5 = 100,0 Proc.

Das Pferdefett mit 77,1 Proc. C, 11,7 Proc. H und 11,2 Proc. O unterscheidet sich von den vorigen durch einen 0,5 Proc. höheren Kohlenstoff- und einen 0,2—0,3 Proc. niedrigeren Wasserstoffgehalt.

III. *Butterfett*. Frische, ungesalzene Kochbutter wurde mit kaltem Wasser durchgeknetet, dann geschmolzen und mit öfters erneuertem heissem Wasser so lange durchgerührt, bis das Caseïn fast völlig entfernt war. Sie wurde dann bei 110° getrocknet, geschmolzen und durch Papier filtrirt.

Das so erhaltene Butterfett war nach dem Erstarren weiss und bildete geschmolzen eine vollkommen klare, gelbliche Flüssigkeit. Es schmolz bei 37°. Mittlere Zusammensetzung: C = 75,63 + H = 11,87 + O = 12,50 = 100,00 Proc.

Das Butterfett enthält also etwa 1 Proc. weniger Kohlenstoff, als das Fett des Fettgewebes. Dies ist erklärlich nach den Angaben von Chevreul (Ann. Ch. Phys. 22, 366) und Heintz (Pogg. Ann. 90, 137), nach welchen das genannte Fett, neben Stearin, Palmitin und Olein, Glyceride flüchtiger Fettsäure in beträchtlicher Menge enthält.

Vorläufige Notiz über einige Verbindungen des Phosphors.

Von H. Wichelhaus.

Menschutkin (Ann. Ch. Pharm. 139, 343) hat gezeigt, dass aus dreifach Chlorphosphor durch Einwirkung von 1 Mol. wasserfreien Alkohols Aethylphosphorigsäurechlorür: $PCl_2(OC_2H_5)$ und daraus auf Zusatz von Br_2 unter Austritt von Bromäthyl Phosphoroxychlorbromür $PCl_2(OBr)$ entsteht, ein Körper, der dem Phosphoroxychlorid in jeder Beziehung analog ist.

Es schien mir von Interesse, auf demselben Wege die Verbindung $PCl_2(OCl)$ darzustellen und mit dem Phosphoroxychlorid zu vergleichen. In der That wirkt Chlor ebenso, wie Brom, unter Erwärmung auf das Aethylphosphorigsäurechlorür ein. Als die Flüssigkeit von überschüssigem Chlor grün gefärbt erschien, wurde destillirt. Die Hauptmenge ging bei einer 110° nahe liegenden Temperatur über. Eine Chlorbestimmung des durch Rectification gereinigten Destillats ergab 69,10 Proc. Cl; für $POCl_3$ berechnen sich 69,38 Proc. Cl. Der Siedepunct ist 110°; das spec. Gewicht = 1,66. Durch Wasser wird die gewöhnliche Phosphorsäure daraus gebildet.

Da also Zusammensetzung und Eigenschaften der Verbindung mit denen des bekannten Phosphoroxychlorids übereinstimmen, so liegt kein Grund vor, eine Isomerie anzunehmen; vielmehr scheint es gerechtfertigt, auf Grund dieser Synthese die Constitution des Phosphoroxychlorids durch die Formel $\overset{'''}{P}Cl_2(OCl)$ anzudeuten. Diese Annahme hat einige beachtenswerthe Consequenzen.

Aus dem Phosphoroxychlorid oder dem Aethylphosphorigsäurechlorür wird sich die Verbindung $PO(C_2H_5)_3$ darstellen lassen. Wenn nun diese Verbindung identisch mit dem Triäthylphosphinoxyd gefunden wird, so ist auch dessen Constitution der des Phosphoroxychlorids analog. Sind aber Phosphoroxychlorid und Triäthylphosphinoxyd:

$$\overset{'''}{P}\begin{cases} OCl \\ Cl \\ Cl \end{cases} \quad \text{und} \quad \overset{'''}{P}\begin{cases} OC_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$$

so schwindet die Möglichkeit, etwas Anderes als Trivalenz des Phosphors aus Verbindungen abzuleiten, deren Dampfdichte dafür Zeugniss ablegt, dass sie aus einfachen, durch die individuellen Affinitäten der constituirenden Atome zusammengehaltenen Molecülen bestehen.

Ferner steht zu dem Phosphoroxychlorid in der engsten Beziehung die Phosphorsäure. Wenn daher die Constitution des ersteren in der obigen Formel ihren Ausdruck findet, so ist die der letzteren sicherlich $P\begin{cases} O.OH \\ OH \\ OH \end{cases}$. Die Phosphorsäure stellt sich darnach als die Monooxy-

säure der phosphorigen Säure dar, so dass man Bi- und Trioxysäure voraussieht, deren Bildung, derjenigen der ersten analog, vom 3 fach Chlorphosphor ausgehend, durch die Stadien verlaufen kann, die die folgende Zusammenstellung am deutlichsten zeigt: PCl_3:

1.	$P\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\\Cl\end{cases}$ Aethylphosphrigsäurechlorür	$P\begin{cases}OCl\\Cl\\Cl\end{cases}$ Phosphoroxychlorid	$P\begin{cases}O.OH\\OH\\OH\end{cases}$ Phosphorsäure
2.	$P\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\Cl\end{cases}$	$P\begin{cases}OCl\\OCl\\Cl\end{cases}$	$P\begin{cases}O.OH\\O.OH\\OH\end{cases}$
3.	$P\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$ Phosphorigsäure-Aethyläther (Railton)	$P\begin{cases}OCl\\OCl\\OCl\end{cases}$	$P\begin{cases}O.OH\\O.OH\\O.OH\end{cases}$

Ich habe zunächst die letztere dieser Voraussetzungen zu verwirklichen versucht und glaube, die Säure PO_6H_3 unter Händen zu haben. Auch die andern, hier angedeuteten Gesichtspuncte sollen verfolgt und dann ausführlicher berichtet werden.

Berlin, 20. Mai 1867.

Einwirkung von Brom auf Propylbenzol.

Von Ed. Meusel.

Schon in der Kälte findet zwischen Brom und Cumol aus römisch Kümmelöl deutliche Einwirkung statt. Angewandte 2 Aequivalente Brom waren nach 2 tägigem Stehen mit Cumol fast vollständig verschwunden. Destillirt man die von Brom befreite und vollkommen getrocknete Flüssigkeit, so erhält man viel unangegriffenen Kohlenwasserstoff wieder, grosse Mengen von Bromwasserstoffsäure entweichen und bedeutende Abscheidung harzartiger Körper findet statt.

Durch Fractioniren kommt man zu einem constanten Siedepunct bei 218—220°. Von dem zwischen diesen beiden Graden Uebergegangenen wurde durch 2 gut stimmende Brombestimmungen nachgewiesen, dass es Monobromcumol ist. Das spec. Gewicht desselben wurde bei 13° 1,3223 gefunden. Mit weingeistigem Kali konnte der Verbindung kein Brom entzogen werden.

Analog dem Bromtoluol und Bromäthylbenzol gab dieses Brompropylbenzol bei der Oxydation mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure Bromdracylsäure, deren Vorhandensein durch Analyse des Barytsalzes und durch Bestimmung des Schmelzpunctes (249—

251°) der gefällten und krystallisirten Säure festgestellt wurde. Die bei der Oxydation gleichzeitig entstandene Essigsäure wurde durch Destillation mit Wasser getrennt und als Silbersalz quantitativ bestimmt.

Viel Brom mit Cumol vorsichtig zusammengebracht, gab nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur eine in warmem Weingeist ziemlich, im kalten wenig lösliche feste Verbindung.

Dieselbe krystallisirt in schönen, meist concentrisch geordneten Prismen. Bei 99—100° schmelzen die Krystalle, indem sie sich bräunen, höher erhitzt zersetzen sie sich. Mit weingeistigem Kali länger gekocht, gab diese Verbindung Brom ab. Verbrennung und Brombestimmung ergaben genau die Formel $\Theta_9H_7Br_5$. Es scheint demnach, dass das Brom in der Kälte um so leichter in die Seitenketten eintreten kann, je weniger einfach diese zusammengesetzt sind. Dafür spricht auch die leichte Zersetzbarkeit eines Theils der bei diesen Bromirungen entstehenden Verbindungen.

Bei Versuchen Cumol in der Hitze zu bromiren, erhielt ich bei Gegenwart von Wasser eine gebromte Säure, die in ihrer procentischen Zusammensetzung einer 2fach gebromten Benzoesäure gleich kommt. Um den dabei stattfindenden Process aufzuklären, wurden Versuche über die Einwirkung von Brom und Wasser auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Säuren, besonders gebromte, angestellt. In kürzester Zeit wird hierüber ausführlich berichtet werden; als vorläufige Notiz nur, dass man weder mit 2, noch mit 4 und 8 Aeq. Brom aus Benzol und Wasser eine Säure erhielt. Das hierzu verwandte Benzol musste absolut toluolfrei sein, deswegen bediente man sich eines Benzols, das beim Fractioniren des Brombenzols erhalten war. Mit 6 Aeq. Brom, Toluol und Wasser entstand beim Erhitzen auf etwa 170—200° Bromdracylsäure.

Ueber einige Varietäten der Orseille-Flechte und die daraus erhaltenen Producte.

Von John Stenhouse.

(Chem. Soc. J. 5, 221.)

Der Verf. erklärt die scheinbare Abweichung seiner früheren Resultate von den in neuerer Zeit von Hesse (diese Zeitschr. N. F. 2, 481) erhaltenen dadurch, dass die von ihm untersuchte Flechte Roccella tinctoria, die jetzt sogenannte Valparaiso-Flechte, war, während Hesse's Lima-Flechte aus Roccella fuciformis bestand.

1. *Darstellung von Orcin und Erythrit.* 3 Pfd. Roccella fuciformis werden 20 Minuten mit einer aus $^1/_2$ Pfd. Kalk und 3 Gall. Wasser bereiteten Kalkmilch macerirt und die theilweise erschöpfte Flechte dann mit einer neuen Quantität Kalkmilch behandelt. Ein

drittes Maceriren erschöpft die Flechte vollständig. Diese schwachen Kalkflüssigkeiten werden zum Ausziehen neuer Quantitäten der Flechte anstatt der Kalkmilch angewandt, während der erste und stärkste Auszug so rasch wie möglich durch Spitzbeutel filtrirt und das Filtrat sofort mit Salzsäure ausgefällt wird. Das gefällte Erythrin wird gesammelt und mit Wasser gewaschen. Um dasselbe in Orcin und Erythrit zu verwandeln, wird es von Neuem in etwas überschüssiger Kalkmilch gelöst und in einem Gefäss mit langer Condensationsröhre, um die Luft abzuhalten, eine halbe Stunde gekocht. Die Lösung wird dann filtrirt, der Kalk durch Einleiten von Kohlensäure (oder beim Arbeiten im Grossen bequemer durch genaues Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure) entfernt und dann zuerst im Sandbade, schliesslich im Wasserbade fast zur Trockne verdunstet. Da das Orcin in Benzol ziemlich löslich ist, während Erythrit und die gleichzeitig entstehende dunkelbraune Substanz darin unlöslich sind, erhitzt man zur Trennung der beiden Körper das Gemisch am besten mit bei 110—150° siedendem Benzol in einem mit Kühlrohr verbundenen Gefäss aus Zinn oder irgend einem andern Metall im Paraffinbad. Das in dem Gemisch enthaltene Wasser destillirt mit einem Theil des Benzols über. Nach 20—30 Minuten langer Digestion wird die fast farblose Lösung von Orcin in Benzol abgegossen und mit $^1/_{10}$ ihres Gewichtes Wasser geschüttelt. Dieses zieht das Orcin aus dem Benzol aus und letzteres kann in das Zinngefäss zurückgegossen und die Digestion fortgesetzt werden. Nachdem diese Operation 3—5 mal wiederholt ist, wird die im Zinngefäss zurückgebliebene feste Masse mit siedendem Wasser ausgezogen und die nach dem Erkalten von harziger Substanz durch Filtration getrennte Flüssigkeit nahezu zur Trockne verdunstet. Nach mehreren Tagen krystallisirt eine grosse Menge von Erythrit aus, den man durch Waschen mit kaltem Weingeist, Auspressen und ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigt. Die wässrigen Lösungen des Orcins scheiden beim Erkalten gewöhnlich eine Quantität fast farbloser Krystalle ab. Durch hinreichende Concentration kann die ganze Menge des Orcins daraus erhalten werden. Soll dasselbe farblos sein, so braucht man es nur noch einmal mit Benzol und Wasser zu behandeln.

2. *Einwirkung von Chlorschwefel auf Orcin.* Wird fein gepulvertes Orcin mit Chlorschwefel zusammengebracht, so entwickelt sich Salzsäure und es entsteht eine grosse Menge einer schwefelgelben, amorphen Verbindung, die in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich, in kaustischen Alkalien unter theilweiser Zersetzung löslich ist und sich beim Erhitzen, ohne zu sublimiren, zersetzt.

3. *Orsellinsäure-Aether.* Das bei sehr mässiger Hitze getrocknete Erythrin wird 5 Stunden mit dem 8fachen Gewicht Alkohol (am besten absoluten) digerirt, die grösste Menge des Alkohols abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade fast zur Trockne verdunstet. Die so erhaltene zähe Masse wird mit 10 Thln. Wasser zum Sieden erhitzt,

nach dem Erkalten gesammelt, ausgepresst und bei 100° getrocknet. Aus diesem Gemisch von Orsellinsäureäther, Pikroerythrin und harziger Substanz lässt sich durch halbstündiges Kochen mit dem 20fachen Gewicht Benzol der Orsellinsäureäther rein ausziehen. Beim Abdestilliren des Benzols wird er in verhältnissmässig grossen Krystallen erhalten, die nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollständig rein sind. Diese Methode hat grosse Vortheile vor der alten, da das Pikroerythrin durch wiederholtes Krystallisiren aus Wasser nur äusserst schwierig von dem Aether entfernt werden kann. Orsellinsäureäther, der nach der alten Methode dargestellt und 3mal aus Wasser umkrystallisirt war, hinterliess beim Behandeln mit Benzol noch einen Rückstand von Pikroerythrin. Darauf ist auch die frühere Angabe des Verf.'s zurückzuführen, dass der Orsellinsäureäther beim Kochen mit Kalk kleine Mengen von Erythrit liefere.

4. *Dijodorsellinsäure-Aether* entsteht beim Versetzen einer kalt gesättigten Lösung von Orsellinsäureäther mit einer zur Fällung der ganzen Menge unzureichenden *sehr verdünnten* Lösung von Chlorjod, die überschüssiges Jod enthält. Der weisse Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, nach dem Trocknen in dem 10fachen Gewicht heissen Schwefelkohlenstoffs gelöst und die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle durch Umkrystallisiren zuerst aus Schwefelkohlenstoff, dann aus Weingeist gereinigt. Der Aether krystallisirt in kleinen Nadeln, ist ziemlich löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und siedendem Alkohol, weniger in kaltem Weingeist und sehr wenig in siedendem Wasser. Er kann ohne Zersetzung auf 100° erhitzt werden, bei höherer Temperatur schmilzt er und zersetzt sich unter Abgabe von Joddämpfen. Die alkoholische Lösung zersetzt sich nach einiger Zeit. Die Analyse ergab die Formel $\text{C}_8\text{H}_5\text{J}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_4$.

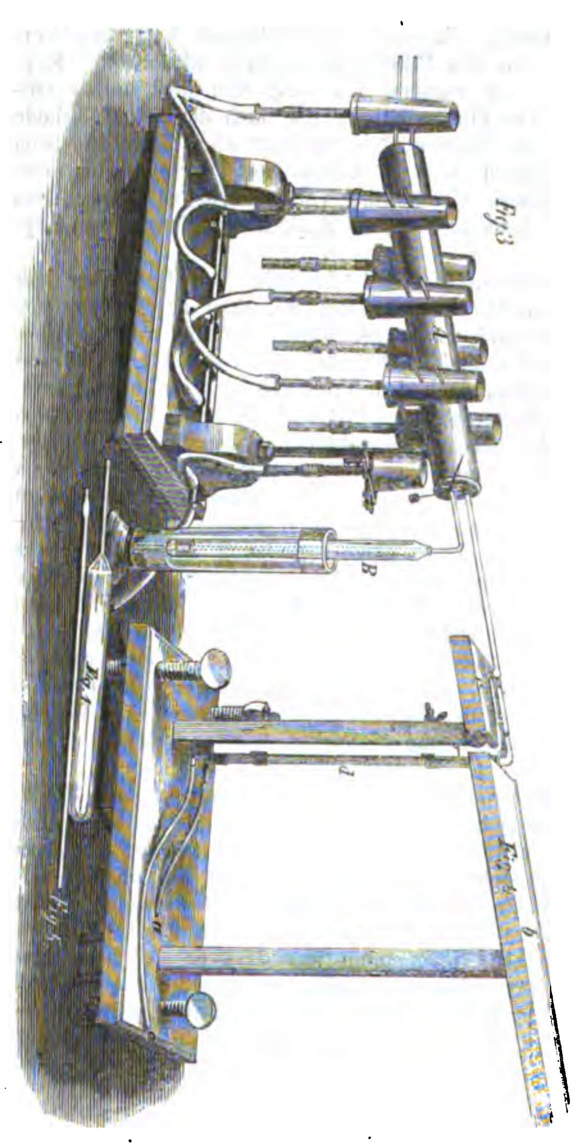
5. *Orsellinsäure-Methyläther* wurde auf dieselbe Weise, wie der Aethyläther dargestellt. Er verhält sich gegen Chlorjod genau so wie der Aethyläther und liefert den in Nadeln krystallisirenden, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Weingeist und siedendem Wasser löslichen *Dijodorsellinsäure-Methyläther* $\text{C}_8\text{H}_5\text{J}_2(\text{CH}_3)\text{O}_4$.

6. *Bestimmung der Farbstoff bildenden Substanz in den Flechten.* Der Verf. hat im Jahre 1848 zwei Methoden hierfür angegeben (Ann. Ch. Pharm. 68, 55; Jahresber. für 1847 u. 1848, 756), von denen die eine darin besteht, dass man zu dem mit Kalkmilch bereiteten Auszug so viel einer Chlorkalklösung von bekanntem Gehalt hinzusetzt, als zur Zerstörung des Farbstoffs erforderlich ist. Der Verf. ändert diese Methode jetzt dahin ab, dass er eine bestimmte Quantität der Flechte (100 Gran) zweimal nach einander mit verdünnter Natronlauge auszieht und zur Bestimmung des Farbstoffs statt des Chlorkalks eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron anwendet.

Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Dämpfen und Gasen.

Von R. Bunsen.

(Ann. Ch. Pharm. 141, 273.)



Das Verfahren des Verf.'s beruht 1. auf der leichten Herstellung von Glasgefässen, welche bis auf Hundertel eines Cubikcentimeters in ihrem Rauminhalte übereinstimmen, und deren Glasmasse dabei bis auf Bruchtheile eines Mgrm. ein und dasselbe Gewicht hat; 2. auf der Anwendung eines unveränderlichen vollkommen luftdichten Verschlusses von sehr einfacher Einrichtung, der es möglich macht, ein und dasselbe ein- für allemal gewogene Gefäss beliebig oft zur Bestimmung des spec. Gewichts von Gasen sowohl als von Dämpfen benutzen zu können; 3. auf der Beschaffung eines einfachen Mittels, um in einem verhältnissmässig grossen Luftbad beliebige, fast völlig constante Temperaturen für eine lange Zeitdauer herzustellen.

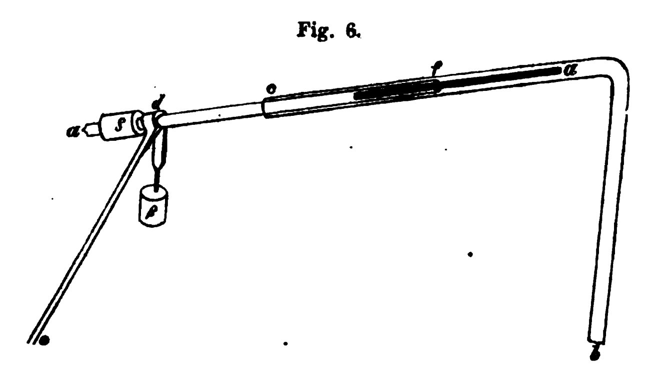
Fig. 2.

1. Zur Anfertigung der Gefässe von gleicher Glasmasse und gleichem Rauminhalt schmilzt man eine Anzahl mit dem Schreibdiamanten numerirter grosser Glasröhren von ungefähr 25 Mm. Durchmesser und 1,3 Mm. Wandstärke an einem Ende zu einer gleichförmigen Wölbung zu und füllt dieselben mittelst einer guten Bürette mit gleichen, etwa 170—200 Cc. betragenden Raumtheilen Wasser an. Ist der Wasserstand mit einem Kreidestrich bezeichnet, so zieht man die wieder entleerten und getrockneten Röhren nach dem Augenmasse in gleichen Entfernungen über dem Kreidestrich zu feinen, im Glas etwas verdickten, nicht ganz 1 Mm. weiten und ungefähr 100 Mm. langen Spitzen aus, deren Enden man mit einem Diamanten scharf abschneidet und dann glatt schmilzt. Fig. 1 stellt ein solches Glasgefäss dar.

Ist das Gewicht R eines jeden Gefässes in Grammen bestimmt, so füllt man jedes vermittelst eines hohlen Glasfadens, der mit einem Trichter durch ein Cautschuckrohr verbunden ist, mit Wasser und bestimmt das Gewicht W des mit Wasser gefüllten Gefässes. Der Rauminhalt V eines Gefässes in Cc. ist dann $= W—R$.

Der Rauminhalt aller Gefässe muss dann gleich gemacht werden und zwar in der Weise, dass der Rauminhalt des kleinsten Gefässes unverändert bleibt, der aller übrigen aber so weit verkleinert wird, bis er ersterem gleich ist. Diese Verkleinerung geschieht auf folgende Weise: Man zieht einen Glasstab zu massiven Fäden von einer solchen Dicke aus, dass dieselben noch durch die capillaren Spitzen in die Glasgefässe geschoben werden können, zerschneidet die Fäden in gleich lange Stücke, schmilzt diese an den Enden rund. Ausserdem

Fig. 6.



bestimmt man das spec. Gewicht s des Glases, woraus die Fäden bestehen. Um den Rauminhalt eines grösseren Gefässes v_1 gleich dem eines kleineren v zu machen, wiegt man von den Glasfäden das Gewicht $s\ (v_1—v)$ ab und bringt dieses in das grössere Gefäss.

Hat man auf diese Weise den Hohlraum aller Gefässe gleich

gemacht, so ist zunächst das Gewicht aller untereinander gleich zu machen; das geschieht, indem man das Gewicht des schwersten Gefässes (die eingeführten Glasfäden natürlich mitgerechnet) unverändert lässt, zu jedem andern aber eine Glasmasse zulegt, welche sein Gewicht dem des schwersten Gefässes gleich macht. Diese den einzelnen Gefässen zuzulegenden Glasgewichte verfertigt man aus Glasstäbchen, von deren fein ausgezogenen Spitzen man soviel abbricht oder in einer kleinen Lampenflamme wieder hinzuschmilzt, dass sie die verlangte Schwere haben, worauf man sie an ihren Spitzen zu kleinen Knöpfen rund schmilzt und mit den Nummern der zugehörigen Gefässe mit dem Schreibdiamanten versieht. Wenn im Folgenden von den Glasgefässen die Rede ist, so wird das jedem zukommende Glasgewicht stets als zu demselben gehörig vorausgesetzt.

Das Gewicht der einzelnen Glasgefässe wird durch die Zufügung der Glasgewichte in der beschriebenen Weise noch nicht mit aller Schärfe gleich, auch nicht mit aller Schärfe durch die Wägungen bestimmt, indem während der letzteren auf den Feuchtigkeitszustand und die Dichtigkeitsveränderungen der atmosphärischen Luft keine Rücksicht genommen wurde. Für die Bestimmungen nach des Verf.'s Methode genügt es, nur die kleinen Gewichtsdifferenzen, welche die einzelnen Gefässe zeigen, auf das Genaueste festzustellen. Dies geschieht auf folgende Weise: Auf die rechte Wagschale wird eines aus einer Reihe von Gefässen gelegt, und bleibt während der gangen Reihe von Wägungen auf derselben unverändert als Tara liegen. Ein zweites Gefäss wird auf die linke Wagschale gelegt, und die Gleichgewichtslage der Wage bestimmt. Das letztere Gefäss wird sodann der Reihe nach durch jedes der übrigen Gefässe ersetzt, und die jedesmalige, dabei sich ergebende Gewichtsdifferenz Δ bestimmt, welche selten mehr als Bruchtheile eines Milligramms beträgt. Um Δ zu bestimmen, wartet man am besten die Gleichgewichtslage des Wagebalkens nicht ab, sondern berechnet den derselben entsprechenden Ausschlag der Zunge aus einer Anzahl beobachteter Schwingungen. Verf. hat jedesmal 7 Schwingungen mit dem Fernrohr beobachtet und die Ablesungen derselben erst dann begonnen, wenn die Zunge des Wagebalkens im Maximum etwa 5—6 Theilstriche von dem Nullpunct der Skala abwich. Das arithmetische Mittel aller Differenzen je zweier auf einander folgender Ausschläge wird angenommen als der Ausschlag, den die Zunge in der Ruhelage annehmen würde. Die diesem Ausschlag entsprechende Gewichtsdifferenz Δ wird berechnet aus dem ein- für allemal bestimmten Gewicht δ, welches bei Belastung mit einem der Gefässe einen Ausschlag von *einem* Skalentheil hervorbringt. — Vor der Wägung wurden sämmtliche Gefässe durch Aussaugen mittelst eines hohlen feinen Glasfadens mit der Luft, worin die Wägung geschah, gefüllt, mit einem Leinentuch abgewischt, rasch durch die Flamme einer nicht leuchtenden Lampe gezogen, um sie von jeder etwa anhaftenden Electricität zu befreien, und die Wägung selbst erst nach Verlauf von ungefähr $^3/_4$ Stunden ausgeführt.

2. Zum luftdichten Verschliessen benutzt Verf. gegen 50 Mm. lange, etwa 5 Mm. weite, nach ihrer Mitte hin sich allmälig etwas verengende Glasröhren, Fig. 2 *a a*, deren innere Wandungen mit nicht vulkanisirtem Cautschuck ausgefüttert sind und deren Enden mit dem aus einem Glasstab vor der Lampe angefertigten Glasstöpselchen γ verschlossen werden. Die Ausfütterung mit Cautschuck geschieht auf folgende Weise. Man bindet einen Faden von starkem Sattlerzwirn an das Ende einer Cautschuckröhre ohne Naht, die ziemlich dick im Fleisch und etwas dicker als die Glasröhre sein muss, welche damit ausgefüttert werden soll. Nachdem die über die Anknüpfung des Fadens hervorragende Cautschuckmasse mit der Scheere so viel als möglich entfernt ist, werden die Glasröhren auf den Faden gereiht. Zieht man den letzteren stark an, so verlängert sich das an einem Ende festgehaltene Cautschuckrohr um das Vier- bis Sechsfache und wird dabei so dünn, dass man die Glasröhren bequem in angemessenen Entfernungen von einander daraufschieben kann. Lässt man jetzt die ausgedehnte Röhre ihre ursprüngliche Gestalt wieder annehmen, so presst sie sich mit solcher Gewalt in die Glasröhre ein, dass sich, wo die Glaswand das Cautschuck berührt, ein optischer Contact bildet. Diese allseitig von einer Glasröhre umschlossenen Cautschuckröhren ändern ihr Gewicht an der Luft fast gar nicht und geben, wenn man das eine Ende derselben mit dem Glasstöpsel verschliesst und in das andere die ausgezogene Spitze von Glasgefässen steckt, einen hermetischen Verschluss, der sich jederzeit wieder leicht öffnen lässt[1]). — Da diese Cautschuckverschlüsse mitgewogen werden, so muss ihr Gewicht ebenfalls gleich gemacht werden. Das geschieht, indem man die zugehörigen, aus massiven Glasstäben gefertigten Stöpselchen, Fig. 2. γ, nicht in einen Knopf zum Anfassen, sondern in einen langen ausgezogenen Glasfaden endigen lässt; durch Abbrechen und Wiederanschmelzen dieses Glasfadens lassen sich die Verschlüsse mit ihren Stöpseln leicht von nahezu gleichem Gewicht erhalten. Die letzten minimalen Gewichtsdifferenzen (Δ) werden für die Stöpsel auf dieselbe Weise bestimmt wie für die Glasgefässe. Jeder Stöpsel wird mit der seinem Gefäss zugehörigen Nummer versehen.

Von solchen nach dem beschriebenen Verfahren angefertigten Gefässen von gleichem Rauminhalt und gleichem Gewicht benutzt Verf. zur Ausführung einer Gas- oder Dampfdichtebestimmung vier; doch ist es zweckmässig, fünf anzufertigen, um eines derselben als Reserve zurückzulegen, mit dessen Hülfe jederzeit ein neues Gefäss hergestellt

1) Vor den gewöhnlich benutzten Cautschuckröhren verdienen diese ausgefütterten Glashülsen fast in allen Fällen den Vorzug. Sie lassen sich auch vortrefflich als Hähne benutzen, wenn man in die Cautschuckröhre vor dem Einziehen in die Glashülse ein seitliches Loch mit der Scheere ausschneidet. Steckt man eine am Ende verschlossene Glasröhre mit seitlich eingefeilter Oeffnung in eine solche Cautschuckröhre, so kann man diese Oeffnung durch Drehung der Hülse um ihre Achse an der Cautschuckwand verschliessen, oder durch die ausgeschnittene Stelle des Cautschucks mit dem Canal der Hülse communiciren lassen.

werden kann, wenn eines der vier übrigen unbrauchbar wird. Unter letzteren ist eines, welches gar keine Glasfäden enthält. Dieses (I) dient zur Aufnahme der Gase oder Dämpfe, deren spec. Gewicht bestimmt wird. Ein zweites Gefäss (II) dient zur Aufnahme trockner atmosphärischer Luft; man wählt dazu dasjenige, welches die wenigsten Glasfäden enthält. Das Gefäss, welches die meisten Glasfäden enthält (III), wird vermittelst einer Quecksilberluftpumpe völlig von Luft befreit und dann zugeschmolzen. Das vierte Gefäss dient bei allen Wägungen als Tara auf der rechten Schale, man kann es mit der darin befindlichen Luft von beliebiger Beschaffenheit zuschmelzen; zweckmässiger ist es indessen, es vor dem Zuschmelzen luftleer zu machen, um bei allen späteren Wägungen stets nur ein und dieselbe Wagschale zum Auflegen der Gewichte benutzen zu können.

Denken wir uns I mit dem zu untersuchenden Gase oder Dampfe, II mit trockener atmosphärischer Luft angefüllt und beide unter einem und demselben unbekannten Druck und bei einer und derselben unbekannten Temperatur mit ihren Cautschuckhülsen verschlossen, so ist die Gewichtsdifferenz P, welche zwischen dem luftleeren Gefäss III und dem mit Gas oder Dampf gefüllten I besteht, dividirt durch die Gewichtsdifferenz Q, welche dasselbe luftleere Gefäss III und das mit trockener atmosphärischer Luft gefüllte Gefäss II zeigt, das gesuchte, auf Luft als Einheit bezogene specifische Gewicht S.

$$S = \frac{P}{Q}.$$

Ist man im Besitz der Mittel, das Gefäss III vollständig luftleer zu machen, so berechnet man aus dem Volumen desselben, der Temperatur und dem Manometerstand der Luftpumpe das Gewicht λ des nicht fortgeschafften Luftrückstandes. Es ist dann

$$S = \frac{P + \lambda}{Q + \lambda}$$

Da nur die Cautschuckhülsen der Gefässe I und II erneuert zu werden brauchen, die Hülsen von III und IV aber bei der Wägung nur die Rolle von Gewichten spielen, so ist es zweckmässig, letztere beiden Hülsen gleich anfangs durch Glasgewichte zu ersetzen, die unveränderlicher sind und mit Hülfe deren man jederzeit das Gewicht der für I und II neu anzufertigenden Stöpsel wieder bestimmen kann. Es ist überhaupt gerathen, die Hülsen von I und II, wenn deren Cautschuck mit trocknen Gasen oder Dämpfen während eines Versuches in Berührung gekommen ist, vor jedem neuen Versuch zu wägen und erforderlichen Falls mit einer neuen Cautschuckfütterung zu versehen.

3. Der Thermostat, in welchem die Gefässe mit trockener atmosphärischer Luft und mit Gas oder Dampf auf ein und dieselbe constante Temperatur erhitzt werden, ist Fig. 3 abgebildet. A ist ein 40 Cm. langer, unten geschlossener Cylinder von Kupferblech, dessen Querschnitt eine Ellipse darstellt, mit einer horizontalen grossen Achse

von 8 Cm. und einer kleinen von 5,5 Cm. Von demselben gehen an sieben Stellen in gleich weiten Entfernungen von einander je zwei 7 bis 8 Mm. dicke, eingeniethete und mit Schlagloth angelöthete Kupferdrähte aus, welche so durch die Lampenschornsteine geführt sind, dass sie die verticale Achse des Flammenkegels der nicht leuchtenden Lampe rechtwinklig in einer Höhe durchsetzen, wo die Temperatur am höchsten und gleichförmigsten ist. Durch diese Vorrichtung wird bewirkt, dass die dem Kupfergefäss durch Leitung zugeführte Wärmemenge innerhalb gewisser Grenzen von der Höhe der Flammen fast ganz unabhängig ist und fast nur von dem Abstande derselben von dem Kupfergefäss bedingt wird. Um die Ungleichheiten in der Vertheilung der auf diese Weise zugeführten Wärmemenge fortzuschaffen, ist im Kupfergefäss ein zweites, etwas kleineres, gleich geformtes, ebenfalls unten geschlossenes, mit dem Aeusseren fest verbundenes so angebracht, dass beide durch eine dünne Luftschicht von einander getrennt sind. Die Ungleichheiten in der Erhitzung der äusseren Kupferhülle werden in dieser Luftschicht durch Strahlung so vollständig ausgeglichen, dass man bei richtiger Einstellung der Lampen innerhalb der inneren Kupferhülle eine gleichförmige Temperatur erhält, welche während sehr langer Zeitdauer von dem Augenblick an auf fast ganz gleicher Höhe fixirt bleibt, wo das Gleichgewicht zwischen der von den Drähten zufliessenden und der durch die Luft abgeführten Wärme eingetreten ist. Beide Kupfergefässe sind oben durch Deckel verschliessbar, die mit drei correspondirenden Löchern versehen sind, durch welche die Spitzen der zu erhitzenden Glasgefässe und nöthigen Falls auch ein Thermometer durchgeführt werden kann. Um möglichst constante Temperaturen zu erhalten, muss der Apparat sorgfältig vor Luftzug und anderen abkühlenden oder erhitzenden Einflüssen bewahrt und die Flammenhöhe bei bedeutenden Aenderungen des Gasdrucks mittelst des Gashahnes oder durch einen Regulator nahezu gleich erhalten werden. Beträgt der Gasdruck nur 6 bis 7 Linien Wasserhöhe, wie ihn die Gasanstalten gewöhnlich einzuhalten pflegen, so darf die Blechröhre, welche dem Apparate das Gas aus dem Hauptrohre zuführt, kaum weniger als einen Zoll Durchmesser haben, damit die Flammen eine solche Höhe erreichen, dass beide Zuleitungsdrähte noch im mittleren Theile des Flammenkegels liegen und nicht etwa der obere Draht nur durch die Flammenspitze erhitzt wird. — Die Flammen können in drei gleich weit von einander abliegenden, auf den Zuleitungsdrähten durch Kerben bezeichneten Abständen vom Kupfergefäss eingestellt werden. Diesen drei Abständen entsprechen die Temperaturen von 123,6°, 144,6° und 176° C. Versieht man die Zuleitungsdrähte mit einer zweiten Reihe von Flammen, so steigt die Temperatur auf 210° C. Bringt man eine grössere Zahl von Zuleitungsdrähten an, so lassen sich leicht constante Temperaturen über 300° C. herstellen. Bemerkt man, dass die Temperatur um 0,1° bis 0,2° zu variiren beginnt, so genügt es schon, eine der Lampen ein wenig zu verschieben, um die Temperatur wieder herzustellen.

Die im Thermostaten befindlichen Gefässe werden auf verschiedene Weise gefüllt, je nachdem es sich um Gase oder Dämpfe handelt. Gase füllt man folgendermassen ein:

Die Gefässe I und II, welche das Gas und die trockne atmosphärische Luft aufnehmen sollen, werden in den Thermostaten gebracht, wo sie auf einem Drahtgestell ruhend, überall und gleichförmig von einer Luftschicht umgeben sind. Man verschliesst den Thermostaten mit seinen Deckeln und verstopft die Löcher, aus denen die capillaren Röhren der Gefässe hervorragen, mit Stöpseln von Kork oder Kreide, die durchbohrt und der Länge nach in zwei auf einander passenden Hälften durchschnitten sind. Durch das dritte obere, in ähnlicher Weise verschlossene Loch wird ein Thermometer eingeführt, um den Zeitpunct beobachten zu können, wo die Temperatur stationär geworden ist. Die atmosphärische Luft und das zu untersuchende Gas werden in die Cautschuckschläuche *a a* geleitet und treten, nachdem sie in den Chlorcalciumröhren *d* getrocknet sind, aus den Cautschuckhülsen *c* aus. Man leitet sie von da mittelst des in die Hülse *c* luftdicht eingesteckten Glasfadens (Fig. 5) durch die etwas weiteren capillaren Hälse der Glasgefässe bis auf den Boden der letzteren. Um diess sicher und bequem ausführen zu können, legt man den Glasfaden auf das in gleicher Neigung mit dem Thermostaten eingestellte Brett *b*, lässt ihn in das Gefäss hinabgleiten und verbindet ihn dann durch einfaches Einstecken in die Cautschuckhülse *c* mit dem Trockenrohr *d*, was bei der Biegsamkeit des Glasfadens sehr bequem geht. Ist die atmosphärische Luft durch die getrockneten Gase völlig aus den Gefässen verdrängt, so zieht man den Glasfaden langsam wieder heraus.

Bei Dampfdichtebestimmungen wird die trockene atmosphärische Luft auf dieselbe Weise in das betreffende Gefäss geleitet, die zur Dampfbildung bestimmte Flüssigkeit in das Gefäss I mittelst eines Trichters mit capillarem Stiel eingefüllt und das Gefäss in den Thermostaten gebracht. Man versieht jetzt das aus dem Kork des Thermostaten hervorragende Capillarrohr des Dampfgefässes mit der Fig. 3 *B* abgebildeten Vorrichtung, welche dazu bestimmt ist, sowohl die verdampfte Flüssigkeit wiederzugewinnen, als auch während und nach der Verdampfung einen Selbstverschluss der Capillarröhre zu bewirken, der den dampferfüllten Hohlraum des Gefässes von der äussern Luft dampfdicht absperrt. Fig. 6 zeigt diese Einrichtung in ihren Einzelheiten: *a* ist ein dicker, die Capillarröhre des Dampfgefässes nicht ganz ausfüllender Platindraht; *b* ein über Draht und Capillare geschobenes, auf beiden Seiten offenes Rohr zur Abführung der Dämpfe. Der bei *f* zwischen Glaswand und Draht hervordringende Dampfstrahl bewirkt, indem er sich in die weitere Röhre *b* ausbreitet, eine Aspiration an der Röhrenmündung *c*, wodurch ein Herabfliessen und Abtropfen condensirter Flüssigkeit durch das etwas abwärts gerichtete offene Ende *c* vollständig verhindert wird; *d* ist ein dicht vor dem Kork befindlicher, bei *d* plattgeschlagener und der Glasoberfläche an-

gepasster Kupferdraht, der durch das kleine Gewicht β horizontal gehalten wird. Man erhitzt denselben durch die an den Thermostaten Fig. 3 seitlich angebrachte bewegliche Lampe gerade so stark, dass er bei *d* mit einem Tröpfchen der zum Versuch dienenden Flüssigkeit befeuchtet ein zischendes Geräusch verursacht. Es wird durch diesen erhitzten Draht verhindert, dass in und hinter dem vom Kork umschlossenen Theile des Dampfgefässes sich Flüssigkeitstropfen condensiren, welche das Ergebniss des Versuchs völlig illusorisch machen würden. Die Dämpfe der im Thermostaten kochenden Flüssigkeit gehen durch die Röhre b in die Fig. 3 *B* abgebildete Kühlvorlage. Sie condensiren sich in Folge der Wärmeausstrahlung des Platindrahtes *a* bei *f* zu einer kleinen von den Dämpfen durchströmten Flüssigkeitsschicht, die den Luftzutritt in das Damfgefäss verhindert. Kommt die Verdampfung ihrem Ende nahe, so wird die kleine Flüssigkeitsschicht von immer langsamer auftretenden Dampfblasen durchströmt; nach Beendigung der Verdampfung hören die Dampfblasen ganz auf; die Flüssigkeitsschicht zieht sich zwischen Glaswandung und Platindraht in die Capillare des Dampfgefässes und bildet einen Flüssigkeitsfaden, der als dampfdichter Verschluss wirkt. Es ist nicht zu befürchten, dass dieser Flüssigkeitsfaden durch die Ausdehnung des vom Kochpunct der Flüssigkeit bis zur Temperatur des Thermostaten erhitzten Dampfes vorgeschoben und zerstört wird, denn aller Dampf, der aus dem Dampfgefäss in die Capillarröhre tritt, wird in dem erkalteten Theile derselben zwischen *c* und *d* condensirt und bewirkt nur eine Verlängerung des absperrenden Fadens. Auf der andern Seite kann der Faden ebenso wenig bei eintretender Abkühlung des Dampfes bis in oder hinter den Kork γ zurückgesogen werden, da er sich der erhitzten Stelle *d* weder nähern, noch dieselbe passiren kann, ohne selbst die Dampfmenge zu erzeugen, welche ihn in seine ursprüngliche Lage zurückversetzt. Wird der Faden bei der sich allmälig steigernden Temperatur dennoch vorgeschoben, so darf man mit Sicherheit schliessen, dass der Dampf mit einem permanenten Gase verunreinigt ist, das entweder von etwas im Dampfgefäss zurückgebliebener atmosphärischer Luft, oder von einer Zersetzung des Dampfes in *permanente* Gase herrühren kann. Die Temperatur, welche von einem Dampfe ohne bleibende Zersetzung desselben nicht mehr ertragen wird, giebt sich durch dieses Merkmal sogleich zu erkennen. — Der beschriebene Dampfverschluss macht die Bestimmung von Dampfdichten zu einer sehr bequemen und sicheren Operation. Man hat einfach nur das mit der betreffenden Flüssigkeit vesehene Gefäss neben das von trockener Luft durchströmte Gefäss in den Thermostaten zu bringen, den Apparat bis zur Bildung des Flüssigkeitsfadens ohne Aufsicht sich selbst zu überlassen, dann auf das mit trockener atmosphärischer Luft gefüllte Gefäss ein Chlorcalciumröhrchen zu stecken, den Apparat abermals anderthalb Stunden sich selbst zu überlassen und endlich die Cautschuckhülsen aufzusetzen, nachdem man zuvor den Flüssigkeitsfaden zwischen *c* und *d* mit einem Lampenflämmchen möglichst rasch

und vollständig entfernt hat. Die Gefässe sind dann noch abzuwischen, durch die Flamme zu ziehen, zwei Stunden erkalten zu lassen und die beiden Gewichtsdifferenzen derselben mit dem luftleeren Gefäss auf einer guten Wage zu bestimmen.

Verf. theilt schliesslich nachfolgende nach der beschriebenen Methode ausgeführte Bestimmungen mit als Beweise für die Genauigkeit, die erreicht werden kann. Die Versuche sind mit einer nur 100 Grm. Belastung ertragenden Wage ausgeführt:

Bei sechs Versuchen wurde das spec. Gewicht der Kohlensäure zweimal zu 1,525, zweimal zu 1,528 und zweimal zu 1,529 gefunden. Die Temperatur des Thermostats betrug bei der Füllung der Gefässe zwischen 10° und 15° C.; die gewogene Kohlensäure erreichte bei keinem Versuch ein Gewicht von 0,35 Grm. — Nach Regnault's, mit mehr als 19 Grm. Kohlensäure ausgeführten Versuchen beträgt das spec. Gewicht derselben 1,52901.

Drei Versuche ergaben als spec. Gewicht des Aetherdampfes: 2,563, 2,565 und 2,569. Die Temperatur des Thermostats war dabei 143° C.

Zwei Versuche (Temperatur ebenfalls 143° C.) ergaben als spec. Gewicht des Wasserdampfes: 0,622 und 0,629. Die Quantität des gewogenen Wasserdampfes betrug nur ungefähr 0,080 Grm.

Da bekanntlich das spec. Gewicht der Dämpfe nicht unwesentlich von der Temperatur abhängt, bis zu welcher dieselben bei dem Versuch erhitzt wurden, so ist es unter Umständen von Werth, diese Temperatur genau angeben zu können. Dieselbe lässt sich am besten aus dem Gewicht Q der im Gefäss II enthaltenen trockenen atmosphärischen Luft, deren Volumen V aus der Calibrirung bekannt ist, berechnen, wenn man bei dem Verschliessen des Gefässes noch den Barometerstand B beobachtet. Nennt man den Ausdehnungscoefficienten der Luf α, den des Glases β, und setzt man

$$\frac{0,76 \times 773\ Q}{V.B} = A,$$

so ist die gesuchte Temperatur:

$$t = \frac{A-1}{\beta - \alpha A}$$

Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf einige Chlorüre und Sulfüre.

Von P. Hautefeuille.

(Bull. soc. chim. 7, 198.)

Die Jodwasserstoffsäure wirkt mit grosser Energie auf eine Anzahl von wasserfreien Chlorüren ein. Leitet man einen Strom von

Jodwasserstoffsäure in Phosphor- oder Arsenchlorür, so erhitzen sich diese, es entwickelt sich Salzsäure, und Phosphor- und Arsenjodür, die in einem Ueberschuss der Chlorüre etwas löslich sind, krystallisiren aus. Diese Chlorüre werden schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und vollständig zersetzt, beim Titanchlorür muss man bis zum Siedepunct desselben, beim Salmiak bis zur Sublimationstemperatur erhitzen, um vollständige Umwandlung zu erzielen. — Das Chlorsilicium widersteht bei der Temperatur seines Siedepunctes der Einwirkung und erst bei entsprechend höherer Temperatur tauscht es einen Theil seines Chlors gegen Jod aus. Die theilweise Zersetzung der Jodwasserstoffsäure bei dieser hohen Temperatur (über 440°) und die Abscheidung von viel freiem Jod erschwert die Isolirung der entstehenden Producte. Es ist deshalb vorzuziehen Wasserstoff, Chlorsilicium und Joddampf in geringer Quantität durch eine dunkelrothglühende Röhre zu leiten. Im kälteren Theil der Röhre condensirt sich dann eine von Jod schwach gefärbte Flüssigkeit, die nach der Entfärbung mit Quecksilber bei der Destillation fast ganz unter 120° übergeht, ohne dass das Thermometer irgendwo stationär wird. Alle Producte, die über 64° destilliren, enthalten Chlor und Jod, aber in verschiedenem Verhältniss; das in der Nähe von 120° aufgefangene Destillat enthielt 7 Aeq. Jod auf 6 Aeq. Chlor. Das Chlorsilicium geht demnach in ein Chlorojodür über, welches ähnlich wie das Zinnchlorojodür schon durch einfache Destillation zerlegt wird. — Die Sulfüre werden von der Jodwasserstoffsäure ebenso leicht, wie die Chlorüre zersetzt. Der Chlorschwefel zersetzt die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur. Anfänglich entwickelt sich dabei fast ausschliesslich Salzsäure und es bilden sich Krystalle von Jod oder Jodschwefel, aber unter dem Einfluss von überschüssiger Jodwasserstoffsäure tritt eine sehr starke Schwefelwasserstoffentwicklung auf, welche nicht eher aufhört, als bis die Masse von ausgeschiedenem Jod vollständig fest geworden ist. Der freie Schwefel zersetzt die trockne Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch. Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Schwefel und das ausgeschiedene Jod umhüllt und schützt einen Theil des Schwefels gegen die weitere Einwirkung der Säure. Das Selen zersetzt gleichfalls die Jodwasserstoffsäure und diese Reaction kann zur Darstellung von Selenwasserstoff benutzt werden. — Gesättigte wässrige Jodwasserstoffsäure wirkt auf Schwefel und Selen wie die gasförmige ein, eine weniger concentrirte Lösung ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung, aber bei gelindem Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit durch frei werdendes Jod braun und es tritt Schwefel- oder Selenwasserstoffentwicklung auf. Es ist dieses die Umkehrung der Reaction, mittelst welcher man gewöhnlich die wässrige Jodwasserstoffsäure darstellt. Ein Gemisch von concentrirter Jodwasserstoffsäure und Schwefel in einer zugeschmolzenen Röhre eingeschlossen, giebt jedesmal während des Erhitzens Jod und Schwefelwasserstoff und während des Erkaltens wieder Schwefel und Jodwasserstoffsäure. Erhöht man die Temperatur nur wenig, so ist der abgeschiedene Schwefel durchsichtig,

schön gelb und octaëdrisch. Behandelt man Jodwasserstoffsäure und Selen auf dieselbe Weise, so kann man das Selen in schön ausgebildeten und krystallographisch bestimmbaren Krystallen erhalten.

Notiz über die Darstellung und die Eigenschaften des Titanjodürs.[1])

Von P. Hautefeuille.

(Bull. soc. chim. 7, 201.)

Das Titanjodür lässt sich mit Leichtigkeit und sehr rein durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Titanchlorür erhalten. Leitet man gut getrocknete Jodwasserstoffsäure in das gelinde erwärmte Chlorür, so entsteht das Jodür sofort und löst sich in dem Chlorür mit brauner Farbe. Allmälig wird die Temperatur bis zum Siedepunct des Chlorürs erhöht und hier bis zur vollständigen Umwandlung erhalten. Das Jodür wird dann, um etwas freies Jod zu entfernen, mehrmals im Wasserstoffstrom umsublimirt, bis sein Dampf nicht die geringste violette Färbung mehr zeigt. Die Jodwasserstoffsäure kann man auch durch ein Gemenge von Wasserstoff und Joddampf ersetzen, aber man muss dann dieses Gemenge und die Dämpfe des Titanchlorürs durch eine dunkelroth glühende Röhre leiten. Das flüchtige Jodür condensirt sich mit dem überschüssigen Jod am Ende der Röhre, die ziemlich lang sein muss. Das so dargestellte Jodür ist, weil es immer viel freies Jod beigemengt enthält, schwieriger zu reinigen, als das mit Jodwasserstoff bereitete. — Das reine Jodür bildet eine spröde, braunrothe, metallisch glänzende Masse. Es schmilzt bei 150° zu einer braungelben Flüssigkeit, die erst unter 100° wieder erstarrt und dabei in voluminösen octaëdrischen Krystallen krystallisirt, welche sich in einigen Tagen in seidenartige, prismatische Büschel verwandeln. Es verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur und raucht an der Luft stark. Wasser löst es rasch, diese Lösung wird an der Luft braun und scheidet Titansäure ab. Es siedet etwas über 360° und destillirt ohne Zersetzung. Der überhitzte Dampf brennt an der Luft mit einer sehr glänzenden Flamme unter Bildung von Jod und Titansäure. Die Analyse ergab die Formel TiJ_2. Die Dampfdichte wurde bei 440° = 18,054 gefunden, während sie sich für 2 Vol. auf 19,334 berechnet.

1) Das Titanjodür ist übrigens bereits 1863 von Weber (Pogg. Ann. 120, 287) dargestellt und beschrieben worden. F.

Ueber die Bromsubstitutionsproducte des Toluols.

Von Rudolph Fittig.

Vor Kurzem hat Cannizzaro (Ann. Ch. Pharm. 141, 198) einige Beobachtungen über die Darstellung des Monobromtoluols mitgetheilt und bei dieser Gelegenheit es für unmöglich erklärt, durch blosse Einwirkung von Brom auf das Toluol reines und von Benzylbromid freies Bromtoluol zu erhalten. Er sowohl wie später auch Beilstein (diese Zeitschr. N. F. 3, 281) nehmen an, dass das von mir benutzte Bromtoluol noch mit Benzylbromid verunreinigt gewesen sei. Diese Annahme ist aber vollständig unbegründet. Ich habe zu allen meinen Versuchen nur absolut reines Bromtoluol angewandt. Die Darstellung dieses Körpers ist so ausserordentlich einfach und leicht, dass es mir ganz unverständlich ist, wie dieselbe nur die geringste Schwierigkeit machen kann. Das Bromtoluol ist theils von mir selbst, theils unter meinen Augen von meinen Schülern pfundweise dargestellt, und immer haben wir sofort ein ganz constant siedendes Product und fast gar keine Nebenproducte erhalten. Das Verfahren, dessen ich mich bediene, ist folgendes: Das sehr sorgfältig gereinigte, zwischen einem Grade constant siedende Toluol wird in eine geräumige tubulirte Retorte gebracht, diese in ein grosses Gefäss mit kaltem Wasser gesetzt und mit einer etwas Wasser enthaltenden Vorlage (zur Wiedergewinnung der Bromwasserstoffsäure) lose verbunden. Darauf wird durch eine etwas unter der Oberfläche des Toluols mündende Trichterröhre das Brom (etwas weniger als die theoretische Menge) nach und nach in sehr kleinen Portionen hinzugesetzt. Man lässt dann das Ganze von einem Tage bis zum andern stehen, schüttelt darauf mit Natronlauge, wäscht mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt. Zuerst geht etwas Toluol über, dann steigt das Thermometer rasch auf 178° und bis 180—181° geht die ganze Menge der Flüssigkeit über. Im Destillationsgefäss bleibt nur eine äusserst geringe Menge einer braunschwarzen kohligen Substanz, die offenbar von einer geringen Verunreinigung des Toluols herrührt. Das so gewonnene Bromtoluol enthält noch etwas Bromwasserstoffsäure. Man entfernt diese dadurch, dass man es stark schüttelt und während dessen auf die Oberfläche mittelst des Gebläses einen starken Luftstrom leitet, destillirt dann von Neuem und erhält so, ohne dass ein Rückstand bleibt, ein ganz farbloses, vollständig zwischen 179—180° siedendes Product, dessen Dämpfe die Augen durchaus nicht zu Thränen reizen. Ich habe mich überzeugt, dass das so bereitete Bromtoluol vollständig frei von Benzylbromid ist und dass sich überhaupt bei dieser Darstellungsweise und vorsichtigem Zusetzen des Broms kein Benzylbromid bildet. Man erkennt übrigens leicht, ob sich dieses gebildet hat oder nicht, denn ein Bromtoluol, welches nur sehr geringe Mengen von Benzylbromid enthält, greift bei der Destillation die Augen ausserordentlich an. Cannizzaro giebt als characteristisch für das

ganz reine Bromtoluol die Eigenschaft an, dass es in einer Kältemischung erstarrt, dass er aber umsonst versucht habe, durch wiederholte fractionirte Destillation aus dem direct erhaltenen Product einen kleinen krystallisirbaren Theil abzuscheiden, weil die Beimischung von etwas Benzylbromid die Krystallisation verhindert. Wenn Cannizzaro nach der oben angegebenen Methode — die übrigens so einfach ist, dass ich ohne seine und Beilstein's Bemerkungen ihre Mittheilung für überflüssig gehalten hätte — Versuche anstellen will, so wird er sich überzeugen, dass es einer wiederholten fractionirten Destillation gar nicht bedarf, sondern dass das bei der ersten Destillation zwischen 179 und 180° aufgefangene Product sofort zu einer ganz festen Krystallmasse wird, wenn man es in eine Kältemischung bringt.

Bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf Toluol oder Monobromtoluol in der Kälte wird nur äusserst langsam ein zweites Wasserstoffatom durch Brom ersetzt. Selbst nach mehrtägigem Stehen besteht noch die grösste Menge des Productes aus Monobromtoluol und man erhält nur sehr geringe Quantitäten höher siedender Producte, welche beim Erkalten Krystalle abscheiden. Herr Dr. König hat diese näher untersucht und gefunden, dass sie *Dibromtoluol* $\mathrm{C_6H_3Br_2,CH_3}$ sind. Durch Waschen mit Natronlauge und Umkrystallisiren aus Alkohol lässt sich dasselbe leicht rein erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln, die bei 107—108° schmelzen und bei ungefähr 245° ohne Zersetzung sieden. An alkoholisches Kali giebt es selbst bei mehrstündigem Sieden keine Spur von Brom ab, woraus hervorgeht, dass beide Bromatome Wasserstoff des Benzolrestes ersetzen. Von chromsaurem Kali mit dem 3fachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure wird die Verbindung bei mehrtägigem Kochen nicht angegriffen und die Chromsäurelösung behält vollständig ihre anfängliche Farbe. Es ist indess möglich, dass dieses negative Resultat nur durch die physikalischen Eigenschaften der Verbindung bedingt ist, denn dieselbe ist mit den Wasserdämpfen so flüchtig, das es trotz häufigen Herunterwaschens ganz unmöglich ist, sie auf längere Zeit mit der oxydirenden Flüssigkeit in Berührung zu bringen.

Ueber das Triamidophenol und das Amidodiimidophenol.

Von Carl Heintzel.

(Journ. pr. Chem. 100, 193.)

Durch ein-, zwei- und dreimalige Substitution der Untersalpetersäure durch die Amidgruppe $\mathrm{NH_2}$ könnten aus der Pikrinsäure drei Verbindungen erhalten werden. Die eine von diesen Verbindungen $\mathrm{C_6H_2(HO)(NO_2)_2(NH_2)}$ hat Girard (Ann. Ch. Pharm. 88, 281) dargestellt, eine Verbindung, in der zweimal $\mathrm{NO_2}$ durch $\mathrm{NH_2}$ ersetzt

wäre, ist bisher nicht bekannt, eine dreimalige Ersetzung von $N\Theta_2$ durch NH_2 haben aber Lautemann (Ann. Ch. Pharm. 125, 1) und später Beilstein und Lehmann (Ann. Ch. Pharm. 130, 242) erhalten Lautemann bekam durch die Einwirkung von Jodphosphor auf eine gesättigte wässrige Lösung von Pikrinsäure eine Verbindung von der Formel $\Theta_6H_{12}N_3J_3$, die er als das Jodür eines Triammoniums betrachtet, das er Pikrammonium nennt. Beilstein erhielt dagegen durch Einwirkung von Salzsäure und Zinn auf Pikrinsäure eine Verbindung, der er nach Lehmann's Analysen die Formel $\Theta_6H_3.(NH_2)(HCl)_3(SnCl_2)$ gab, die er aber für eine Doppelverbindung von Zinnchlorür mit der salzsauren Verbindung von Lautemann's Pikrammonium ansah. In beiden Fällen würde in der Pikrinsäure nicht nur dreimal $N\Theta_2$ durch NH_2 ersetzt sein, sondern es würde auch das Hydroxyl reducirt werden; nach Lautemann wie nach Beilstein erhält man aber nicht die Combination $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_2(NH_2)_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, sondern die Verbindung $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_2(NH_2)_3\\H\end{matrix}\right\}$. Der Verf. hielt die Entstehung dieser Körper für unwahrscheinlich und nahm daher die Untersuchungen wieder auf.

Salzsaures Triamidophenol-Zinnchlorür. Zunächst wiederholte der Verf. die Versuche von Beilstein. In einem 2 Liter fassenden Kolben werden 1 Loth Pikrinsäure mit 4 Loth Zinn und 15 Loth roher Salzsäure erwärmt. Nach Beendigung der Reaction hat man eine röthlich-braune Lösung, aus der sich beim Erkalten silberglänzende Blättchen abscheiden. Diese Krystalle wurden zuerst auf einer Gypsplatte, dann zwischen Fliesspapier und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknet. Trocken zeigen die Blättchen einen schönen Silberglanz und sind ziemlich beständig gegen Licht und Luft; feucht nehmen sie leicht eine bräunliche Farbe an. Die Analyse dieser Verbindung, die in ihren Eigenschaften vollständig der von Beilstein beschriebenen Verbindung gleicht, führte den Verf. zu der Formel: $\Theta_6H_2(H\Theta)(NH_2)_3(HCl)_3(SnCl_2)$, er betrachtet sie also als salzsaures Triamidophenol-Zinnchlorür. — Das Salz ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Aus concentrirter wässriger Lösung fällt es durch Zusatz der dreifachen Menge Salzsäure in Form langer weisser Nadeln nieder. Einige Male so umkrystallisirt enthält die Verbindung nur noch die Hälfte des in dieser Formel verlangten Zinns. — Eine gesättigte wässrige Lösung gesteht, wenn durch langsames Verdampfen eine bestimmte Concentration erreicht ist, zu einem Brei von Krystallen, die die Zusammensetzung haben: $\Theta_6H_2(H\Theta)(NH_2)_3(HCl)_3 SnCl_2 + {}^3/_2H_2\Theta$. — Eine alkoholische oder ätherische Lösung des salzsauren Triamido-Zinnchlorürs wird an der Luft blau; eine wässrige Lösung wird durch Zusatz von Eisenchlorid oder viel gewöhnlichem Wasser blau unter allmäliger Abscheidung von braunen Flocken. Zink fällt metallisches Zinn, Silbernitrat fällt Zinnsäure, Chlorsilber und metallisches Silber, ebenfalls unter Blaufärbung. — Kalilauge und

Ammoniak fällen Zinnoxydulhydrat. — Eine concentrirte wässrige Lösung der Verbindung färbt Holz intensiv und echt orangegelb, Haut und Leinwand aber grünlich schwarz.

Salzsaures Triamidophenol. Leitet man in die Lösung des eben beschriebenen Zinnsalzes Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Sättigung, filtrirt vom Zinnsulfür ab und versetzt das Filtrat mit dem doppelten Volum roher Salzsäure, so entsteht ein Brei von Krystallnadeln, die, wie oben bei der Zinnchlorürverbindung angegeben, getrocknet, die Zusammensetzung haben: $ЄH_2(HΘ)(NH_2)_3(HCl)_3$. Durch Fällung einer concentrirten wässrigen Lösung mit concentrirter Salzsäure krystallisirt man die Verbindung am besten um. — Eisenchlorid, Platinchlorid, Kupferchlorid, Quecksilberchlorid fällen aus einer wässrigen Lösung der Verbindung braune blassglänzende Krystalle, die in Wasser mit blauer Farbe sich lösen. — Silbernitrat fällt Chlorsilber und metallisches Silber. — Silberacetat fällt nur Chlorsilber und aus der Lösung krystallisirt nachher ein braungelbes, grünglänzendes, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Salz. — Verdünnte Schwefelsäure und Phosphorsäure fällen aus der alkoholischen Lösung weisse, käsige Niederschläge; Jodwasserstoffsäure lange weisse Nadeln; Ferrocyankalium erzeugt einen weissen krystallinischen Niederschlag; wolfram- und molybdänsaures Ammoniak fällen bläulich gefärbte, in Wasser sehr schwer lösliche Niederschläge. — Ammoniak färbt die Lösung braun, Kalilauge blau. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird die Lösung unter Entwicklung von Ammoniak rothbraun. Haut, Wolle und Seide wird von einer wässrigen Lösung grünschwarz gefärbt.

Neutrales schwefelsaures Triamidophenol. Der schon erwähnte, in einer wässrigen Lösung des salzsauren Triamidophenols durch verdünnte Schwefelsäure und Alkohol erzeugte Niederschlag zeigt, wenn er mit Weingeist gewaschen ist und über Schwefelsäure und Kalk getrocknet wurde, die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}2(Є_6H_2)(HΘ)NH_2)_3H_6\\3(SΘ_2)\end{matrix}\right\}Θ_6$.

Dieser käsige Niederschlag geht in feuchtem Zustande allmälig in grössere rhomboëdrische Krystalle über, die eine gelbliche Farbe haben. In Wasser ist die Verbindung leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich. — Eisenchlorid giebt auch hier einen Niederschlag von braunen, blauglänzenden Krystallen. — Bleioxyd und Barythydrat scheiden die Sulfate dieser Metalle ab, die darüber stehende Lösung ist blau.

Ferrocyanwasserstoffsaures Triamidophenol bekommt man als weissen krystallinischen Niederschlag, wenn man eine Lösung von salzsaurem Triamidophenol mit gelbem Blutlaugensalz versetzt. Der Niederschlag muss rasch mit Wasser gewaschen und im Dunkeln getrocknet werden, da er sich feucht am Licht dunkelgrün färbt. Trocken färbt sich die Verbindung sehr langsam dunkel. — Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, die über den Krystallen stehende Lösung ist immer blau. Die Analyse führte zu der Formel:

$$\left.\begin{matrix}2Є_6H_2(HΘ)(NH_2)_3H_2\\(ЄN)_6Fe_2\end{matrix}\right\}.$$

Auch Ferridcyankalium erzeugt in der wässrigen Lösung des salzsauren Triamidophenols einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Zweifach-salzsaures Triamidophenol-Zinnchlorür. Eine concentrirte Lösung des dreifach salzsauren Triamidophenol-Zinnchlorürs färbt sich bei längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure gelb, dann orangeroth und scheidet zuletzt ein orangerothes Pulver ab, das, mit wenig Wasser gewaschen und darauf im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung hat: $\mathrm{C_6H_2(HO)(NH_2)_3(HCl)_2(SnCl_2)}$. Das Salz ist sehr hygroscopisch und färbt sich in feuchtem Zustande rasch grünschwarz unter Abscheidung von Zinnoxydul. Lautemann und d'Ajuiar haben durch anderthalbstündiges Erhitzen eine wässrige Lösung von Naphtaltriammoniumjodid auf 70—80° das Dijodid erhalten. Bei ähnlicher Behandlung des dreifach salzsauren Triamidophenol-Zinnchlorürs wurde aber die oben beschriebene zweifach salzsaure Verbindung nicht erhalten, es wurde dabei vielmehr die ganze Verbindung zersetzt. Die Lösung färbte sich orangeroth und gab zuletzt Krystalle von der Zusammensetzung $\mathrm{2(NH_4Cl).SnCl_2 + H_2O}$, die organische Substanz erhielt der Verf. nachher beim Eindampfen als einen rothen Lack.

Auch die Versuche von Lautemann hat der Verf. wiederholt. Er liess auf ein Gemisch von 50 Proc. Jod mit 10 Grm. Phosphor eine concentrirte heisse wässrige Lösung von 4 Grm. Pikrinsäure wirken. Nach der stürmischen Reaction wurde die weingelbe Lösung von entstandenem amorphen Phosphor abfiltrirt, beim Erkalten schieden sich dann aus derselben weisse lange Nadeln ab, die von der Mutterlauge befreit über Schwefelsäure im Vacuum bei Lichtabschluss getrocknet wurden. Die Krystalle sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, zerfliessen an feuchter Luft und bräunen sich am Licht. Aus der wässrigen Lösung scheidet man die Krystalle am besten wieder ab durch Zusatz von Jodwasserstoffsäure. — Salzsäure scheidet aus einer wässrigen Lösung eine weisse Krystallmasse ab, Schwefelsäure fällt weisse Flocken. Eisenchlorid färbt verdünnte Lösungen tief blau, aus concentrirten fallen dadurch braune blauglänzende Nadeln. — Silbernitrat scheidet Jodsilber und metallisches Silber ab; gewöhnliches Wasser färbt die wässrige Lösung der Nadeln blau. Alle diese Eigenschaften beschreibt auch Lautemann von seiner Verbindung, die Analyse führte den Verf. aber zu einer anderen Formel: $\mathrm{C_6H_2(HO)(NH_2)_3(HJ)_3}$. Nach diesen Versuchen nimmt der Verf. an, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Pikrinsäure nur die Nitrogruppe in letzterer amidirt, die Hydroxylgruppe aber nicht reducirt wird, dass man also jodwasserstoffsaures Triamidophenol erhält und keine Triamidobenzolverbindung. — Der Verf. hat durch geeignete Behandlung aus diesem durch Jodwasserstoffsäure erhaltenen Körper genau die Verbindung erhalten, die er, wie oben angegeben, aus der durch Zinn und Salzsäure dargestellten Verbindung bekam. Durch Einwirkung von concentrirter überschüssiger Salzsäure auf die jodwasserstoffsaure Verbindung erhielt er z. B. das salzsaure Triamidophenol in denselben

Nadeln, wie sie oben aus der Zinnverbindung dargestellt wurden. Aus dem so gewonnenen Salz hat er durch verdünnte Schwefelsäure und Alkohol auch das neutrale schwefelsaure Triamidophenol dargestellt mit ganz den oben angegebenen Eigenschaften.

Eine Isolirung der Triamidophenolbase ist dem Verf. nicht gelungen. Bei der Einwirkung von Silbernitrat auf die jod- oder chlorwasserstoffsaure Verbindung sowohl als bei Behandlung des schwefelsauren Triamidophenols mit Bleioxyd oder Barytwasser entstanden immer gleich blaue Oxydationsproducte und diese bildeten sich auch bei Einwirkung von Kalilauge oder Ammoniak auf ein Salz des Triamidophenols.

Die braunen, blauglänzenden Krystalle, die sich auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer wässrigen Lösung des salzsauren Triamidophenols abscheiden, wusch der Verf. mit salzsäurehaltigem Wasser und nachher Alkohol, bis die zuerst grün ablaufende Flüssigkeit blau erschien. Die dann über Schwefelsäure getrocknete Verbindung ist ein Oxydationsproduct des Triamidophenols von der Formel $\mathrm{C_6H_8N_3ClO}$. Die rationelle Formel, die der Verf. früher (d. Zeitschr. N. F. 2, 211) für diese Verbindung angegeben hat $[\mathrm{C_6H_3.(NH_2)_2(NO_2)(HCl)}]$ lässt er jetzt fallen, nachdem er erkannt hat, dass alle hier betrachteten Verbindungen noch die Hydroxylgruppe enthalten. Er giebt der Verbindung zunächst die empirische Formel: $\mathrm{C_6H_2(HO)N_3H_4(HCl)}$ und adoptirt dann die von Kekulé (Lehrb. d. org. Chem. 1866. 3. Lief. 661) gegebene Formulirung: $\mathrm{C_6H_2(HO)(NH_2)(N_2H_2)HCl}$, betrachtet die Verbindung also als salzsaures Amidodiimidophenol. Die Entstehung deutet Heintzel nach der Gleichung:

$$\mathrm{C_6H_2(HO)(NH_2)_3(HCl)_3 + (FeCl_3)_2 = C_6H_2(HO)(NH_2)(N_2H_2)HCl + (FeCl_2)_2 + 4HCl.}$$

Das Eisenchlorür ist in der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit nachgewiesen.

Heisses Wasser zersetzt die Verbindung, die blaue Farbe weicht einem Grau unter Abscheidung von schwarzen Häutchen. — Ammoniak fällt braune Flocken, die in Salzsäure sich wieder lösen. Kalilauge entwickelt aus der Verbindung Ammoniak unter Rothfärbung der Lösung. — Silberoxyd scheidet Chlorsilber ab, die farblose darüber stehende Lösung zersetzt sich beim Eindampfen unter Abscheidung von braunen Flocken. Die Base selbst konnte der Verf. auch hier nicht isoliren.

Kupferchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Triamidophenol gesetzt, giebt ein Doppelsalz von Kupferchlorid und salzsaurem Amidodiimidophenol, das in grünblauglänzenden Nadeln anschiesst. Platinchlorid verbindet sich direct mit salzsaurem Amidodiimidophenol zu einer in gelben Nadeln krystallisirenden Verbindung, die mit blauer Farbe in Wasser sich löst.

Durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf das salzsaure Amidodiimidophenol wurde die zuerst blaue Lösung beim Erwärmen

ponceauroth, dann carmoisinroth und endlich gelbroth unter gleichzeitiger geringer Gasentwicklung. Beim Erkalten überziehen sich die Wände des Gefässes mit kleinen weissen Nadeln von der Zusammensetzung: $\mathrm{C_6H_2(HO)(NH_2)(NH)(HO)HCl}$. Der Verf. betrachtet die Verbindung demnach als salzsaures Amidoimidohydroxylphenol. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der wässrigen Lösung dieser salzsauren Verbindung erhielt der Verf. auch kleine in Wasser schwer lösliche Blättchen des schwefelsauren Salzes. Die Analyse führte zu der Formel: $\left.\begin{matrix}2[\mathrm{C_6H_2(HO)(NH_2)(NH)(HO)H_2}]\\ \mathrm{SO_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2} + 2\mathrm{H_2O}$. — Endlich hat der Verf. durch Wirkung von Zinn und Salzsäure auf salzsaures Amidodiimidophenol eine farblose Lösung bekommen, die von Zinn durch Schwefelwasserstoff befreit, weisse Krystalle liefert, welche das salzsaure Salz einer neuen Base zu sein scheinen.

Nähere Mittheilung über diese beiden aus dem Amidodiimidophenol erhaltenen Basen behält sich Heintzel noch vor.

Ueber das Chinolinblau.

Von G. Nadler und V. Merz.

(J. pr. Chem. 100, 129.)

Die im Handel als Chinolinblau oder Cyanin vorkommende Farbe zeigt eine grosse Unbeständigkeit gegen das Licht, die Verf. stellten vergebens Versuche an, lichtunempfindliche Verbindungen zu bekommen, studirten aber dabei die Natur des Farbstoffes näher. — Das von ihnen benutzte Material stammte aus der Fabrik von Müller in Basel und die Analyse führte zu der Formel $\mathrm{C_{28}H_{35}N_2J}$, die Farbe war also anders zusammengesetzt, als die von A. W. Hofmann[1]) studirte, welche aus der Fabrik von Ménier in Paris stammte und der Zusammensetzung $\mathrm{C_{30}H_{39}N_2J}$ entsprach. Die Verf. halten das von Hofmann bearbeitete Cyanin für ein Amyl-Lepidinderivat, während sie das ihrige als ein Amyl-Chinolinderivat betrachten.

Jodcyanin. Dieser Körper ist in Wasser und Aether unlöslich, löst sich aber leicht in erwärmtem Alkohol und krystallisirt aus dieser Lösung bei langsamem Verdunsten in cantharidengrünen orthorhombischen Tafeln, bei raschem Abkühlen in messinggelben anorthischen kleinen Krystallen. Bei 100° schmilzt die Verbindung und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse. Die Darstellung der Verbindung geschieht nach der Gleichung:

---

1) Schon Hofmann (diese Zeitschr. 6, 37) vermuthete die Existenz der Verbindung $\mathrm{C_{28}H_{35}N_2J}$ und musste sein Lepidin-Cyanin von diesem Chinolin-Cyanin besonders reinigen. Brb.

$$2\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_9}H_7\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N.J + KHO = KJ + H_2O + C_{28}H_{35}N_2J.$$

Amyl-Chinalin-Jodid. Jodcyanin.

Das Jodcyanin giebt zwei Verbindungen mit Salzsäure. Es löst sich in Salzsäure farblos und die Lösung giebt beim Verdunsten farblose Schuppen von der Zusammensetzung $C_{28}H_{35}N_2J.2HCl$. Bei 90—100⁰ verliert dieses Salz die Hälfte der Salzsäure und es bleibt ein bronzefarbenes Salz zurück von der Formel $C_{28}H_{35}N_2J.HCl$. — Durch Digeriren mit frisch gefälltem Silberoxyd oder mit weingeistiger Kalilauge kann man dem Jodcyanin das Jod entziehen, die reine Base $C_{28}H_{36}N_2O$ bleibt dann als eine zähe bronzefarbene, nicht krystallisirende Masse zurück, welche die Verf. übrigens zu einer Analyse nicht rein genug erhielten.

Chlorcyanin. Löst man das eben erwähnte reine Cyanin in Salzsäure und fällt mit Ammoniak, oder zersetzt man das unten zu beschreibende Sulfatcyanin in essigsaurer Lösung durch Chlorbaryum und fällt nachher mit Ammoniak, oder digerirt man endlich eine weingeistige Lösung von Jodcyanin längere Zeit mit Chlorsilber und verdampft das Filtrat, so bekommt man in allen drei Fällen Chlorcyanin in braunen Flocken. Aus siedendem Wasser lassen sich diese Flocken umkrystallisiren, die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Kuchen von schönen blauen Prismen. In Aether löst sich das Chlorcyanin nicht, leicht in Weingeist. Das Chlorcyanin $C_{28}H_{35}N_2Cl$ verhält sich gegen Säuren ganz wie das Jodcyanin.

Nitratcyanin. Fällt man aus einer weingeistigen salpetersauren Lösung des Jodcyanins durch salpetersaures Silber das Jod aus, entfernt den Ueberschuss des Silbers durch Salzsäure, übersättigt die Lösung nachher mit Ammoniak und destillirt den Alkohol ab, so bleibt eine geschmolzene Masse zurück, die beim Erkalten strahlig krystallisirt. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt bildet die Verbindung schön bronzefarbene, lebhaft glänzende Nadeln, die dem orthorhombischen System angehören, in Aether und kaltem Wasser fast unlöslich sind und die Zusammensetzung haben: $C_{28}H_{35}N_3O_3 + H_2O$. — Mit Salzsäure giebt auch das Nitratcyanin eine Verbindung, die zwei Molecüle Salzsäure enthält, sie krystallisirt in farblosen Nadeln. Bei 90⁰ wird diese Verbindung intensiv blau und enthält dann nur noch ein Molecül Salzsäure, endlich bei 120—130⁰ entsteht ein weiteres kupferfarbenes, nicht näher untersuchtes Zersetzungsproduct.

Vermischt man eine weingeistige Lösung des Nitratcyanins mit Schwefelammonium und erwärmt auf 100⁰, so verschwindet die blaue Farbe und die gelbe Flüssigkeit wird trübe von ausgeschiedenem Schwefel. Die von letzterem abfiltrirte Lösung wurde eingedampft und der Verdampfungsrückstand in Weingeist gelöst. Die gelbroth gefärbte Lösung wurde durch Zusatz von Aether und Wasser in zwei Schichten zerlegt. Die untere, gelblichgrüne hinterliess beim Verdunsten einen amorphen Rückstand, die obere, schön rothe gab aber beim

Verdampfen röthlichgelbe klinorhombische Krystalle von eigenthümlichem Glanz und einem sehr schönen Farbenspiel, das dem des edlen Opals sehr ähnlich ist. Nur diese letzte rothe Verbindung studirten die Verf. näher. In Wasser unlöslich, löst sich diese Substanz in Weingeist und Aether. Mit Säuren geht sie vollständige Verbindungen ein, die schon durch Wasser zersetzt werden. Die Analyse führte zu der Formel: $C_{56}H_{68}N_4S_3O_2$; diese Verbindung kann entstehen nach der Gleichung:

$$2C_{28}H_{35}N_3O_3 + 6H_2S = 4H_2O + 2NH_3 + S_3 + C_{56}H_{68}N_4S_3O_2.$$

Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen orangefarbenen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{56}H_{68}N_4S_3Cl_4.2PtCl_4$.

Sulfatcyanin. Diese Verbindung entsteht, wenn man Jodcyanin mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, unter Entwicklung von Joddämpfen und schwefliger Säure:

$$2C_{28}H_{35}N_2J + 2H_2SO_4 = 2H_2O + J_2 + SO_2 + 2\left.\begin{matrix}(C_{28}H_{35}N_2)\\ SO_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Das Sulfatcyanin bleibt in der farblosen Flüssigkeit gelöst als saures Salz, kann aber durch Ammoniak leicht daraus in braunen Flocken gefällt werden. Diese lösen sich in heissem Wasser und liefern beim Verdampfen der Lösung blaue Nadeln, welche 2 Molecüle Krystallwasser enthalten. Aehnlich wie das Sulfatcyanin verhalten sich das Oxalat-, Acetat- und Borat-Cyanin.

Cyaninplatinchlorid. Löst man irgend eine der genannten Cyaninverbindungen in Salzsäure und versetzt die Lösung mit Platinchlorid, so entsteht ein gelber Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{28}H_{36}N_2Cl_2.PtCl_4$.

Nach diesen Untersuchungen kann man das Cyanin als ein dreisäuriges Diamin betrachten, es bildet drei Verbindungen mit Säuren. Am leichtesten die Monacide und Triacide, aus letzteren entstehen durch Zersetzung die Diacide. Als dreisäuriges Diamin würde aber das Cyanin ganz allein stehen, die Verf. sind deshalb der Ansicht, dass die Monacide, welchen das eine Säureradical nicht durch Ammoniak entzogen werden kann, wahre Diamine sind. Schon die Entstehung des Jodcyanins deutet darauf hin. Zwei Molecülen Amylchinolinjodid werden durch Kaliumhydrat 1 At. Jod und 1 At. H. entzogen. Dadurch wird 1 At. Amyl zu Amylen und mit diesem verbindet sich das zweite Atom Jod zu einer univalenten Verbindung. Von den 6 Verwandtschaftseinheiten der zwei Stickstoffatome wird also eine durch C_5H_{11}, eine zweite durch $C_5H_{10}J$ gesättigt, die übrigen vier aber durch die beiden dreiwerthigen Chinolinradicale, die gegenseitig eine ihrer Verwandtschaftseinheiten neutralisiren. Diese Verhältnisse sind in folgender Gleichung veranschaulicht:

$$2N\begin{cases}\overset{'''}{C_9}H_7\\ C_5H_{11}\\ J\end{cases} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + N_2\begin{cases}\overset{'''}{C_9}H_7\overset{''''}{-}\overset{'''}{C_9}H_7\\ C_5H_{11}\\ C_5H_{10}J\end{cases}$$

An die Stelle des Jods kann natürlich Cl, Br u. s. w. treten oder auch die in den Hydraten der Sauerstoffsäuren mit Wasserstoff verbundenen Säurereste; z. B. ist das Nitratcyanin: $N_2\left\{\begin{array}{l}\overset{'''}{C_9}H_7 \overset{''''}{-} \overset{'''}{C_9}H_7\\ C_5H_{11}\\ C_5H_{10}(NO_2)O.\end{array}\right.$

Ueber Benzosalicyl- und Disalicylwasserstoff.

Von W. H. Perkin.

(Laboratory, April 27, 1867, 51.)

Der Salicylwasserstoff unterscheidet sich von anderen Aldehyden dadurch, dass er Metallderivate liefert und als Säure betrachtet werden kann. Man kann sich von dieser Eigenthümlichkeit Rechenschaft geben, wenn man annimmt, dass derselbe den doppelten Character eines Aldehyds und Alkohols (Phenols) besitzt, was leicht verständlich ist, wenn man die Salicylsäure als die Glycolsäure dieser Reihe betrachtet:

$$\begin{array}{cc} \overset{''}{C}O,HO & \overset{''}{C}O,H \\ \left.\begin{array}{r}\overset{''}{C_6}H_4\\ H\end{array}\right\}O & \left.\begin{array}{r}\overset{''}{C_6}H_4\\ H\end{array}\right\}O \\ \text{Salicylsäure} & \text{Salicylwasserstoff} \end{array}$$

In den Verbindungen, welche bei Einwirkung von Säurechloriden auf Salicylwasserstoff entstehen, scheint dann das alkoholische und nicht das Aldehydwasserstoffatom ersetzt zu sein. Um dieses zu prüfen hat der Verf. zunächst den Benzosalicylwasserstoff (benzoylsalicylige Säure) dargestellt. Die Darstellung geschah nach der Methode von Cahours, nur wurde statt der salicyligen Säure das Natronsalz derselben angewandt. Mehrere Gramm des trocknen Salzes wurden als feines Pulver nach und nach in die äquivalente Menge Chlorbenzoyl eingetragen. Unter Freiwerden von viel Wärme wurde die gut umgerührte Masse allmälig durchsichtig und amberfarben. Beim Behandeln mit Wasser blieb ein sehr dickes Oel, welches durch Waschen mit kohlensaurem Natron und Destillation gereinigt wurde. Erst bei einer mit dem Quecksilberthermometer nicht mehr bestimmbaren Temperatur destillirte es ohne Zersetzung als ein hellgelbes Oel über. Die Analyse ergab die Formel $H,C_7H_4(C_7H_5O)O_2$. Die Bildung dieser Verbindung erfolgt nach der Gleichung

$$\begin{array}{l}CO,H\\ \left.\begin{array}{r}C_6H_4\\ Na\end{array}\right\}O\end{array} + BzCl = \begin{array}{l}CO,H\\ \left.\begin{array}{r}C_6H_4\\ Bz\end{array}\right\}O\end{array} + NaCl.$$

Sie besitzt gleichzeitig die Eigenschaften eines Aldehyds und eines bezoësauren Salzes und verbindet sich mit saurem schwefligsauren

Natron vollständig zu einem weissen Pulver, welches sich beim Erhitzen unter Abscheidung des Benzosalicylwasserstoffs spaltet, mit saurem schwefligsauren Kali und Ammoniak zu krystallinischen Verbindungen. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht Benzoësäure und Salicylwasserstoff. Salpetersäure wirkt nur langsam darauf ein. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre entsteht ein braunes, zähes Product, welches einen krystallinischen Körper einschliesst.

Die von Ettling und Cahours erhaltene und als Parasalicyl beschriebene Verbindung, welche dieselbe Zusammensetzung wie die eben beschriebene hat, ist in jeder Hinsicht verschieden davon. Sie ist fest, krystallisirt in Nadeln, die bei 130° schmelzen und wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht zersetzt.

Mischt man Salicylwasserstoff mit der Hälfte seines Gewichtes Chloracetyl, so entwickelt sich nach kurzer Zeit reichlich Salzsäure, die Flüssigkeit nimmt eine dunkel olivengrüne Farbe an und beim Erkalten krystallisirt das Product der Reaction in harten Prismen aus. Es wurde gereinigt durch Abpressen zwischen Fliesspapier und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Die Analyse ergab die Formel $C_{14}H_{10}O_3$. Es hatte demnach dieselbe Zusammensetzung wie der Benzosalicylwasserstoff. Eine vergleichende Untersuchung ergab, dass es identisch war mit dem nach der Methode von Ettling dargestellten Parasalicyl. Die Einwirkung des Chloracetyls erfolgt demnach nach der Gleichung

$$2\left(\begin{matrix} CO,H \\ C_6H_4 \\ H \end{matrix}\Big\}O\right) + AcCl = \begin{matrix} CO,H \\ C_6H_4 \\ C_6H_4 \\ CO,H \end{matrix}\Big\}O + \left.\begin{matrix} Ac \\ H \end{matrix}\right\}O + HCl$$

und es ist leicht verständlich, dass Cahours, als er statt des Chloracetyls Chlorbenzoyl anwandte, denselben Körper erhielt[1]). Der Verf. hat sich überzeugt, dass dieselbe Verbindung auch bei der Einwirkung von Chlorsuccinyl auf Salicylwasserstoff entsteht. Sie ist demnach kein Benzoylderivat des Salicylwasserstoffs, sondern als Disalicylwasserstoff zu betrachten. Es gelang dem Verf. bis jetzt nicht, eine Verbindung dieses Körpers mit sauren schwefligsauren Alkalien zu erhalten. Beim Erhitzen mit Chloracetyl in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° liefert er ein Oel, welches Acetyl und Chlor zu enthalten scheint, aber nicht unzersetzt destillirt werden kann. Bei der Bildung desselben entsteht keine Salzsäure. Siedende Kalilauge zerlegt es unter Bildung von Salicylwasserstoff.

1) Nach den Angaben von Cahours (Ann. chim. phys. 52, 201) soll indess bei der Einwirkung von Chloracetyl auf salicylige Säure ein in Nadeln krystallisirendes Acetosalcyl $C_9H_8O_3$ entstehen. F.

Ueber die Einwirkung der chlorsauren Alkalien auf Eisenoxydulsalze. Von C. R. C. Tichborne. — Wenn ein Eisenoxydulsalz mit einem chlorsauren Salz gekocht wird, so entsteht Eisenoxydsalz, aber da nicht Säure genug vorhanden ist, fällt ein basisches Salz nieder. Die Oxydation zu Eisenoxyd ist indess vollständig. Fügt man der Lösung aber zugleich mit dem chlorsauren Kali kohlensaures Natron oder Ammoniak hinzu, so scheidet sich ein magnetisches Oxyd von der Zusammensetzung $Fe_3\Theta_4,3H_2\Theta$ ab, welches bei längerem Sieden der Flüssigkeit nicht weiter oxydirt wird. Es entsteht hierbei kein überchlorsaures Salz.

(Laboratory April 27, 1867, 56.)

Ueber einige umgekehrte Reactionen. Von P. Hautefeuille. — Bei hoher Temperatur wird das Jodsilber von trockner Salzsäure in Chlorsilber verwandelt. Die Reaction ist sehr langsam bei der gerade zum Schmelzen des Salzes erforderlichen Temperatur, bei 700° wird sie ziemlich lebhaft und durch höhere Erhitzung noch beschleunigt. Wird das Jodsilber in einem Strom von Salzsäure zum lebhaften Rothglühen erhitzt, so wird es in ansehnlicher Quantität mit fortgerissen und dieser fortgerissene Theil ist reicher an Chlorsilber als der zurückbleibende. — Das Bromsilber wird von Salzsäure ebenfalls, von der Temperatur seines Schmelpunctes an, unter Entwicklung von reiner Bromwasserstoffsäure in Chlorsilber verwandelt. — Das Jodblei verwandelt sich im Salzsäurestrom schon unter der Schmelzpuncts-Temperatur in Chlorblei. Der flüssigeZustand erleichtert die Zersetzung, aber er ist nicht unbedingt erforderlich dazu. — Jodquecksilber zeigt beim Erhitzen in einem langsamen oder raschen Salzsäurestrom keine Zersetzung, es lässt sich weder Chlorquecksilber noch Jodwasserstoffsäure nachweisen, nur das Glas scheint dadurch, dass es angegriffen wird, wenn man den Versuch bei Dunkelrothglühhitze ausführt, die Gegenwart einer kleinen Menge Jodwasserstoffsäure oder eines Gemenges von Wasserstoff und Jod anzuzeigen. — Das Jodammonium wird bei der Destillation im Salzsäurestrom mit einer kleinen Menge Chlorammonium verunreinigt. Es ist dieses, theilweise wenigstens, eine Folge der Dissociation des Salzes, denn die Menge des Salmiaks nimmt, wie die Dissociation selbst, mit der Temperatur, auf welche man das Jodammonium und die Salzsäure erhitzt, beträchtlich zu. Bei 360° enthielt das condensirte Product nur 4—5 Proc. Salmiak, bei 440° 16 Proc. und bei Dunkelrothglühhitze 44 Proc. (Compt. rend. 64, 704.)

Ueber den Einfluss eines Gasstroms auf die Zersetzung der Körper. Von D. Gernez. — Bei der Fortsetzung seiner früheren Versuche (diese Zeitschr. N. F. 2, 716) hat der Verf. gefunden, dass ein Strom irgend eines indifferenten Gases, wie Stickstoff, Wasserstoff oder Luft aus einer Lösung von zweifach kohlensaurem Baryt oder Kalk Kohlensäure austreibt und die neutralen Salze fällt. Ebenso giebt eine Lösung von zweifach kohlensaurem Kali, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, beim Durchleiten eines Luftstromes schon bei 10° wachsende Mengen von Kohlensäure ab. Dasselbe Resultat erhält man mit den Sulfhydraten der Alkalien, welche unter dem Einfluss eines indifferenten Gases Schwefelwasserstoff verlieren und sich in Sulfüre verwandeln, ferner mit den sauren schwefligsauren und sauren essigsauren Salzen, die in neutrale Salze übergehen. Die salpetersauren Salze werden in einem Gasstrom bei weit niedrigerer Temperatur als unter gewöhnlichen Verhältnissen zersetzt. Die salpetersaure Magnesia z. B. giebt im Luftstrom erhitzt schon bei 150° Salpetersäure ab und geht in basisches Salz über. — Der Verf. glaubt, dass diese Zersetzungen in die Classe von Deville's Dissociationserscheinungen gehören. Das Dissociationsvermögen des sauren kohlensauren Kalis z. B. ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwach und in einem begrenzten Luftraum giebt es nur eine sehr geringe Menge Kohlensäure ab, aber wird

die Luft, die in Berührung mit dem Salz ist, erneuert, so bildet sich eine neue Menge Kohlensäure und in dieser Weise fort erfolgt nach und nach die vollständige Zersetzung des Salzes. (Compt. rend. 64, 606.)

Electrische Säule mit Pikrinsäure. Von Em. Duchemin. — Wenn man ohne wesentliche Aenderung des Bunsen'schen Elementes die Salpetersäure in dem porösen Gefäss durch eine wässrige Lösung von Pikrinsäure ersetzt, erhält man eine Säule, welche keine schädlichen Dämpfe entwickelt. Man kann auch das schwefelsäurehaltige Wasser durch Kochsalzlösung ersetzen. Eine solche Batterie kann zur Telegraphie u. s. w. benutzt werden. Fügt man zu der wässrigen Pikrinsäurelösung ein paar Tropfen Schwefelsäure, so wird die Intensität des Stromes vergrössert. — Wenn man in einem Element mit einer einzigen Flüssigkeit (Zink-Kohle) eine mit Schwefelsäure versetzte Pikrinsäurelösung anwendet, erhält man eine Electricitätsquelle, welche für die Function einer Ruhmkorff'schen Rolle stark genug ist. (Compt. rend. 64, 760.)

Ueber ein neues Vergoldungs- und Versilberungsverfahren durch Amalgamation ohne Gefahr für den Arbeiter. Von H. Dufresne. — Die oberflächlich gereinigten Gegenstände werden mit dem positiven Pol einer galvanischen Säule verbunden und in ein Bad von vollständig basisch gemachtem Quecksilbersalz eingetaucht. Zur Darstellung dieses Bades neutralisirt der Verf. das saure salpetersaure Quecksilber mit phosphorsaurem und kohlensaurem Natron und fügt dann Cyankalium hinzu. Der Gegenstand bedeckt sich mit einer dicken Schicht Quecksilber. Man taucht ihn dann, ohne ihn von der Säule zu trennen, in eine möglichst concentrirte Gold- oder Silberlösung und wenn die Schicht dick genug ist, von Neuem in die Quecksilberlösung ein. Darauf wäscht man und erhitzt. Letzteres kann in Abwesenheit des Arbeiters geschehen. Während der ganzen Operation braucht der zu vergoldende Gegenstand weder angerührt noch gerieben zu werden. Man erhält so eine Vergoldung oder Versilberung, welche weder in Betreff der Festigkeit, noch des Aussehens von der nach den älteren Methoden erhaltenen zu unterscheiden ist. (Compt. rend. 64, 698.)[1]

Ueber die im oberen Krater des Vesuv's aufgefundenen ammoniakalischen Producte. Von Palmieri. — Der Verf. hat im letzten Herbst in einem der Krater des Vesuv's von 1861 Ammoniaksalze gefunden. Die in Rede stehenden Schlacken waren grossentheils löslich und enthielten freie Salzsäure, Chlorüre, schwefelsaure und phosphorsaure Salze und Kieselsäure. Die Basen waren Blei, Eisen, Kalk, Natron, Ammoniak und Thonerde. Sie enthielten weder Kupfer, noch Kali, noch Baryt, noch andere Basen. (Compt. rend. 64, 668).

Untersuchungen über das Thallium-Amalgam. Von J. Regnauld. — Das Thallium gehört zu der Gruppe von Metallen, welche sich direct mit dem Quecksilber verbinden. Der Verf. hat gefunden, dass diese Vereinigung von einer Wärmeentwicklung begleitet ist und dass das reine Thallium electropositiv im Verhältniss zum Thalliumamalgam ist. Es ist dieses eine neue Bestätigung des Satzes, dass jedesmal, wenn bei der Verbindung

---

1) In einer späteren Abhandlung (Compt. rend. 64, 758) reclamiren P. Christofle und H. Bouilhet die Priorität in Betreff dieses Verfahrens für ihren Vater und Onkel Ch. Christofle und machen zugleich darauf aufmerksam, dass nach ihrer Erfahrung diese Methode doch nicht ohne Gefahr für den Arbeiter ist und dass sie keine Vortheile vor der electrochemischen Methode besitzt, wenn man bei dieser nur eine genügende Menge Gold anwendet. F.

eines Metalles mit Quecksilber Wärme frei wird, das Amalgam electronegativ zum reinen Metall wird. (Compt. rend. 64, 611.)

Ueber die Zersetzung von schwefelsaurem Blei durch Ammoniakgas. Von George Farrer Rodwell. — Vollständig reines schwefelsaures Blei wurde in einem Strom von trocknem Ammoniak erhitzt. Es entstanden Bleisubsulfür, Bleisulfür, schwefligsaures Ammoniak und freier Stickstoff. Die quantitative Bestimmung der einzelnen Zersetzungsproducte gab Zahlen, die mit der Zersetzungsgleichung

$$7PbSO_4 + 20NH_3 = 3PbS + 2Pb_2S + 22H_2O + 2[(NH_4)_2SO_3] + N_{16}$$

übereinstimmen. (Chem. News, March 22, 1867, 137.)

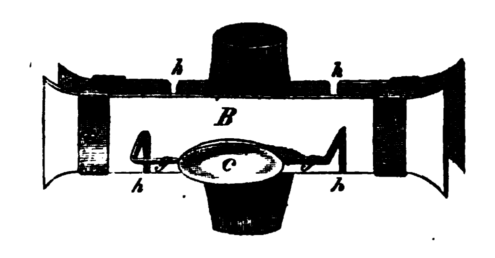
Ueber eine neue Reaction auf Kobalt. Von William Skey. — Fügt man zu der Lösung eines Kobaltsalzes in Weinsäure oder Citronensäure überschüssiges Ammoniak und darauf rothes Blutlaugensalz, so entsteht eine sehr dunkelrothe Färbung der Lösung. Diese Reaction ist so empfindlich, dass eine Lösung, die nur $^1/_{60000}$ Theil Kobalt enthält, noch sehr deutlich gefärbt wird und dass selbst bei einer 7 mal stärkeren Verdünnung die Färbung noch eintritt. (Chem. News. March 8, 1867, 111.)

Neue Untersuchungen über die Theorie der Sodabereitung nach dem Verfahren von Le Blanc. Von A. Scheurer-Kestner. — Die früheren Versuche des Verf.'s haben ergeben 1. dass in der rohen Sodamasse kein Calciumoxysulfür, sondern Schwefelcalcium, kohlensaurer Kalk und zuweilen etwas Oxyd enthalten ist und 2. dass die erste Reaction im Sodaofen die Reduction des schwefelsauren Natrons zu Schwefelnatrium ist und darauf erst die Umwandlung in kohlensaures Natron durch wechselseitige Zersetzung mit der Kreide folgt. Die Einwürfe von Em. Kopp und P. W. Hofmann gegen den ersteren Satz sind bereits von Pelouze widerlegt. Der Verf. wendet sich jetzt gegen den Einwurf von Kolb in Betreff des zweiten Satzes, dass es nämlich mit unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden sei, die Soda im Kleinen in gewöhnlichen Tiegeln zu bereiten und dass die Gegenwart der Kohlensäure der Flammengase zur Beendigung der Reaction erforderlich sei. Der Verf. zeigt durch Versuche, dass man rohe Soda sehr gut in Tiegeln unter Abschluss der Flammengase bereiten kann, dass selbst bei Gegenwart von Kohle der kohlensaure Kalk zu seiner Zersetzung eine höhere Temperatur erfordert, als zur Reduction des schwefelsauren Natrons nothwendig ist, dass freie Kohlensäure zur Umwandlung des schwefelsauren Natrons in kohlensaures keineswegs unbedingt nöthig ist und dass, wenn man Kreide, Kalkhydrat oder Aetzkalk anwendet, das Schwefelnatrium, im Momente, wo es sich bildet, stets in Berührung mit kohlensaurem Kalk ist. Hiernach hält der Verf. es für unzweifelhaft, dass die Umwandlung des schwefelsauren Natrons in kohlensaures nach den 3 früher schon von ihm aufgestellten Gleichungen erfolgt:

Erste Phase: $5Na_2SO_4 + 10C = 5Na_2S + CO_2$.
Zweite Phase: $5Na_2S + 5CaCO_3 = 5Na_2CO_3 + 5CaS$.
Dritte Phase: $2CaCO_3 + 2C = 2CaO + 4CO$.

und dass die Bildung von Kohlenoxyd die Beendigung des Processes anzeigt. (Compt. rend. 64, 615.)

Ein Quetschhahn neuer Construction. Von Wilh. Friedr. Gintl. — Derselbe besteht aus zwei Metall-Lamellen *A* und *B* von circa $^1/_2$''' Dicke, $1^3/_4$'' Länge und $^1/_2$'' Breite. Die Form dieser Lamellen ist so gewählt, dass die Breite derselben vom beiderseitigen Ende gegen die Mitte zu in der Art abnimmt, dass die beiden äussersten Viertel der Lamelle nach aussen zu sich verbreitern. Jede dieser Lamellen trägt an der einen der breiten



Flächen einen Bügel *g g* aus gebogenem Drathe, aufgelöthet, und ist der Bügel der einen Lamelle etwa um die Stärke des verwendeten Drathes im Lichten weiter, als der der anderen. In der Mitte des Bügelrückens ist parallel mit der Fläche der Lamelle ein ovales schwach concaves Blättchen *c* aufgelöthet, bestimmt, den drückenden Fingern beim Oeffnen des Quetschers mehr Fläche zu bieten. Ausserdem finden sich an jeder der beiden Lamellen je zwei Ausschnitte *h*, und zwar von solcher Breite und Entfernung, dass die bis gegen die Mitte reichenden Ausschnitte je einer Lamelle, der Drathstärke und Weite des Bügels der anderen Lamelle entsprechen. Legt man nun die beiden, so adjustirten Lamellen, mit den die Bügel tragenden Flächen gegen einander gekehrt zusammen, und zwar so, dass die beiden Bügel sich in die Ausschnitte der andern Lamelle einfügen, und stülpt man über die Enden der beiden Lamellen beiderseits je einen Abschnitt einer Cautschuckröhre, so ist das Instrumentchen vollendet. Drückt man nun mit Daumen und Zeigefinger die beiden Blättchen *c* gegeneinander, so öffnet sich der Quetschhahn und schliesst sich nach aufgehobenem Drucke sofort wieder.

(Akad. z. Wien 54 [1866].)

Ueber die Einwirkung wasserentziehender Körper auf einige aromatische Aldehyde. Von V. Louguinine. — Cuminol, welches sehr sorgfältig von Cymol befreit war, wurde mit Phosphorsäure-Anhydrid in einem kleinen Ballon zusammengebracht. Schon in der Kälte fand Einwirkung statt und diese wurde in wenigen Augenblicken so heftig, dass der Ballon zertrümmert und ein grosser Theil seines Inhaltes verharzt wurde. Chlorzink wirkt in der Kälte nicht, im Wasserbade kaum ein, aber bei der Destillation über geschmolzenem Chlorzink findet heftige Reaction statt. Nach zweimaliger Destillation über Chlorzink hatte die Flüssigkeit den Geruch des Aldehyds vollständig verloren und verband sich nicht mehr mit saurem schwefligsauren Natron. Bei der Destillation über Natrium ging der grösste Theil zwischen 172 und 175° über und dieser besass den Geruch und die Zusammensetzung des Cymols. Die Bildung des Cymols $C_{10}H_{14}$ anstatt des vom Verf. erwarteten Kohlenwasserstoffs $Є_{10}H_{10}$ lässt sich nach des Verf.'s Ansicht nicht anders erklären, als durch die Annahme, dass ein Theil des Aldehyds bei der Destillation sich vollständig zersetzt und der dadurch frei gewordene Wasserstoff sich mit dem wahrscheinlich anfänglich gebildeten Kohlenwasserstoff $Є_{10}H_{10}$ zu Cymol vereinigt habe.

Das Bittermandelöl bleibt bei der Destillation über Phosphorsäureanhydrid und Chlorzink ganz unverändert. (Compt. rend. 64, 785.)

Ueber eine Darstellungsmethode der Phenole. Von Dusart[1]). — Der Verf. hat am 20. März 1864 der Pariser Akademie ein versiegeltes Couvert übergeben, welches auf sein Verlangen in der Sitzung vom 15. April dieses Jahres geöffnet wurde. Es enthielt eine kurze Beschreibung des vor einiger Zeit von Kekulé (diese Zeitschr. N. F. 3, 300) und Würtz (diese Zeitschr. N. F. 3, 299) angegebenen Verfahrens. Ausserdem führt der Verf. noch an, dass das Terpentinöl sich bei gleicher Behandlung in eine mit dem Campher isomere Substanz verwandelt, deren Kalisalz durch die Schönheit

1) Vergl. Dusart diese Zeitschr. N. F. 3, 301.

seiner Krystalle ausgezeichnet ist, ferner dass das auf diese Weise erhaltene Naphtalin-Phenol oder Naphtol in schönen weissen Nadeln krystallisirt, die bei 86° schmelzen und bei 281° ohne Zersetzung destilliren und dass alle diese Körper ebenso wie das Phenol bei Gegenwart von Kalikalk Sauerstoff aus der Luft absorbiren und Farbstoffe liefern, welche die Rolle schwacher Säure spielen und in der Regel schön roth, zuweilen wie beim Naphtol gelb sind. (Compt. rend. 64, 795.)

Notiz über das Toluidin. Von J. A. Wanklyn. — Das Toluidin ist vollständig unfähig verdünnte Schwefelsäure zu neutralisiren. 50 Cc. ungefähr 4proc. titrirter Schwefelsäure wurden mit 3 – 4 Grm. krystallisirtem Toluidin gelinde erwärmt. Die Base löste sich allmälig, aber die entstandene Lösung war noch stark sauer und als sie hierauf mit titrirter Kalilauge versetzt wurde, blieb sie so lange sauer, bis die zur *vollständigen* Neutralisation der ganzen 50 Cc. Säure erforderliche Menge Kali hinzugesetzt war. Die Anwesenheit von Toluidin übt demnach auf das Sättigungsvermögen der Säure gar keinen Einfluss aus.

(The Laboratory, April 6, 1867, 3.)

Neue Beobachtungen in Betreff des Jodsilbers. Von H. Fizeau. — Der Verf. hat gefunden, dass das amorphe durch Fällung dargestellte Jodsilber dieselben merkwürdigen Eigenschaften (s. diese Zeitschr. N. F. 3, 171) und zwar in demselben Grade besitzt wie das krystallisirte oder geschmolzene Salz. (Compt. rend. 64, 772.)

Ueber natürlich vorkommendes krystallisirtes Terpin. Von S. W. Johnson. — Der Verf. hat Krystalle untersucht, die sich in Höhlungen in der Nähe des Markes eines halbverfaulten Pinus-Stumpfes gebildet hatten, der 3—4 Fuss unter der Erdoberfläche in Californien aufgefunden wurde. Diese Krystalle, die farblos und durchsichtig und von denen die grössten $^3/_8$ Zoll lang, $^1/_2$ Zoll breit und $^1/_{16}$ Zoll dick waren, bestanden aus Terpin $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$. (Sill. Am. J. [2] 43, 200, March 1867.)

Neue Theorie der Entfärbung der Jodstärke beim Erhitzen und der Wiederkehr der Farbe beim Erkalten. Von H. Pellet. — Der Verf. ist durch Versuche zu folgenden Schlüssen gelangt: 1. die Entfärbung der Jodstärke in der Wärme rührt von einer Auflösung derselben in der überschüssigen heissen Stärke her. Die Farbe kehrt beim Erkalten zurück, weil die Jodstärke in der Kälte weniger löslich ist; — 2. die Jodstärke wird bei 100° zersetzt in Jod, welches sich verflüchtigt und in Stärke; — 3. die Jodstärke entfärbt sich bei 80° nicht, wenn sie in einem Liquidum, wie z. B. in Alkohol enthalten ist, in welchem sie in der Hitze eben so unlöslich, wie in der Kälte ist; — 4. man kann die Jodstärke als ein wirkliches Salz betrachten, welches sich in gewissen Lösungsmitteln in der Hitze leichter, als in der Kälte auflöst. (Bull. soc. chim. 7, 147.)

Ueber die oxydirenden Eigenschaften der Homologen des Benzols. Von Berthelot. — Mehrere der Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls besitzen die Eigenschaft, wie das Terpentinöl den Indigo zu entfärben. Sehr deutlich zeigt sich diese Eigenschaft beim Toluol. Schüttelt man den Kohlenwasserstoff mit einer sehr verdünnten, lauwarmen Indigolösung, so entfärbt diese sich rasch. Die Einwirkung ist aber beträchtlich langsamer als beim Terpentinöl. Das Benzol besitzt dieselbe Eigenschaft, aber nur in sehr schwachem Grade. Das Cumol, Xylol und Styrol verhalten sich wie Körper, die in der Mitte zwischen dem Toluol und Benzol stehen. Das Naphtalin ist ohne Wirkung. (Bull. soc. chim. 7, 109.)

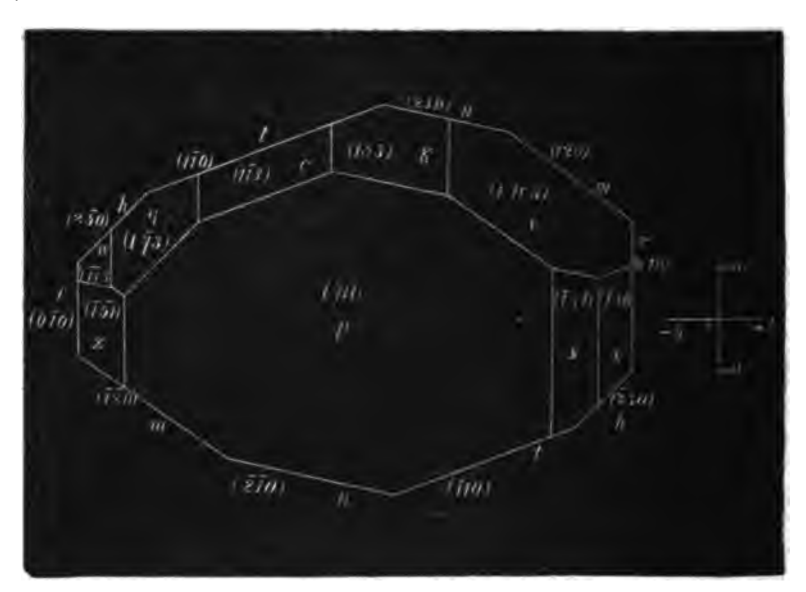
Vorläufige Mittheilung über das Verwitterungsellipsoid und das krystallographische rechtwinklige Axensystem des Kupfervitriols.

Von Dr. Carl Pape,
Docent der Physik und Mathem. a. d. landw. Akademie zu Proskau.

Die bisherigen Untersuchungen des Verf. über die Verwitterung wasserhaltiger Salze (diese Zeitschr. N. F. 1, 207; Pogg. Ann. 124, 329; 125, 513) haben gezeigt, dass im regulären, im 6gliedrigen, im 4gliedrigen, im 2- und 2gliedrigen und im 2- und 1gliedrigen Systeme die Axen des Verwitterungsellipsoides mit den rechtwinkligen krystallographischen Axen zusammenfallen. Nach diesen Resultaten liess sich erwarten, dass das hierdurch ausgesprochene Gesetz sich nicht auf die genannten Systeme beschränken, vielmehr eine allgemeine Bedeutung besitzen und also auch für das 1- und 1gliedrige System gelten würde. Die völlige Unsymmetrie der Krystalle dieses Systemes und namentlich auch der Mangel zu Verwitterungsbeobachtungen geeigneter 1- und 1gliedriger Krystalle hat es bisher hier schwieriger gemacht, einmal die Existenz eines rechtwinkligen krystallographischen Axensystemes und sodann die Identität desselben mit dem der Verwitterung nachzuweisen. Von den verwitterungsfähigen Salzen dieses Systemes eignet sich für diese Untersuchung am besten der Kupfervitriol mit 5 Aeq. Wasser, sowohl wegen seines grossen Flächenreichthumes, wie auch besonders wegen der nicht zu niedrigen Verwitterungstemperatur. An diesem Salze hat es jetzt nachgewiesen werden können, dass das bei den übrigen Systemen gefundene Gesetz sich auch auf das 1- und 1gliedrige System erstreckt; es scheint dies um so interessanter, als es gerade dies Salz gewesen, an welchem die Wahrscheinlichkeit eines solchen Gesetzes zuerst erkannt ist. Die Resultate dieser Untersuchung sind im Folgenden enthalten.

Die Krystallform des 1- und 1gliedrigen Kupfervitriols ist in nachstehender projectiver Zeichnung dargestellt. Sein Flächenreichthum ist ein sehr bedeutender, es sind bis jetzt im Ganzen 14 verschiedene Flächenpaare beobachtet, die sich über den Krystall in den drei Zonen *rhtnmr*, *rzpsxr* und *rwqckvr* vertheilen. Ein jedes der Flächenpaare stellt eine Krystallform für sich dar.

Die Verwitterung erfolgt bei 48 bis 50° C. Es zeigen sich auch hier, wie bei den früher untersuchten Salzen die Verwitterungsflecke von elliptischer und die im Innern des Krystalles sichtbare ganze verwitterte Masse von ellipsoidischer Form. Auf jeder einzelnen Fläche herrscht zwischen den entsprechenden Richtungen der einzelnen Ellipsen vollkommener Parallelismus. Das Axenverhältniss ist auf den verschiedenwerthigen Flächen ein sehr verschiedenes, von dem Werthe etwa 2,5 auf *n* geht es herunter bis nahezu 1 auf *w*. Auf sämmtlichen Flächen der Zone *rtm* ist die grosse Ellipsenaxe den Kanten derselben parallel.



Dieser letztere Umstand zeigt, dass eine der Axen des Verwitterungsellipsoides, wie die Beobachtung zeigt, die grösste, den Kanten dieser Zone parallel läuft. Die beiden übrigen zu dieser und unter einander senkrechten Axen lassen sich bei der völligen Unsymmetrie des Krystalles ohne Weiteres nicht bestimmen. Würden auf allen Flächen die Messungen der Ellipsen in genügender Zahl haben angestellt werden können, so hätte sich die Lage dieser Axen daraus direct berechnen lassen. Dies ist leider nicht möglich gewesen und es hat deshalb ein anderer, indirecter Weg eingeschlagen werden müssen, der indess mit derselben Sicherheit zum Ziele geführt hat.

Es ist die Annahme gemacht, die sowohl an sich wie nach den Beobachtungen an Salzen anderer Systeme zulässig erschien, dass auch hier die Axen des Verwitterungsellipsoides mit dem rechtwinkligen krystallographischen Axensysteme zusammenfallen müssen, wenn ein solches überhaupt existirt. Zunächst ist ein solches festzustellen gesucht und dann geprüft, ob die Verwitterungsbeobachtungen sich auf dasselbe beziehen lassen. Ausser den zahlreichen physikalischen Gründen spricht für die Existenz eines rechtwinkligen krystallographischen Axensystemes im 1- und 1 gliedrigen Systeme die Thatsache, dass bereits früher für den gleichfalls 1- und 1 gliedrigen Axinit von Neumann (Pogg. Ann. 4) ein solches nachgewiesen ist.

Eine der drei Axen musste den Kanten der Zone *r t m* parallel laufen. Als Anhaltspunct für die Lage der beiden übrigen Axen diente die Rolle, welche die Fläche *r* unter den am Krystalle beobachteten Flächen spielt. Sie ist allen drei überhaupt vorhandenen Flächenzonen gemeinsam, die drei Zonenkreise kreuzen sich in ihrem Pole.

Würde eine der Axen durch ihren Pol hindurch gehen, so würden die Flächen der Zonen $rzpsx$ und $rwqckv$ als in Beziehung auf diese Axe verschieden scharfe Octaederflächen erscheinen. Der 1- und 1 gliedrige Charakter des Krystalls bliebe dabei gewahrt.

Nach den Resultaten der Berechnung mit den von Miller beobachteten Winkeln:

$$n:t = 148^\circ 47', \; n:p = 153^\circ 44', \; r:t = 110^\circ 38', \; p:n = 120^\circ 50',$$
$$p:k = 129^\circ 31'; \; r:m = 126^\circ 57'$$

erscheint die Annahme gerechtfertigt. Denn sämmtliche am Kupfervitriol beobachteten 14 Formen erhalten, auf diese Axen bezogen, einfache Zeichen. Der möglichst niedrige Werth der Indizes, also die möglichste Einfachheit der Ableitung der auftretenden Formen aus der Grundform gilt aber als Beweis, dass das gewählte Axensystem eines Krystalles das naturgemässe ist.

Werden die Axen so gelegt und bezeichnet wie in der Figur angedeutet ist, dass die Axe c, mit der positiven Seite nach oben, den Kanten der Zone rtm parallel, die Axe b senkrecht zu r steht, so schneidet p von denselben die Stücke ab:

$$A:B:C = 0{,}3764:1:0{,}2638.$$

Diese Axenabschnitte als Parameter des Krystalls, das Flächenpaar p also als den vierten Theil des Grundoctaeders, als eine Hemiedrie zweiten Grades der holoedrischen Form |111| angenommen, ergeben sich unter Berücksichtigung des Zonenzusammenhanges für die einzelnen Formen folgende Indizes:

r =	|0 1 0|	p =	|1 1 1|	w =	|1 13 3|
h =	|2 5 0|	x =	|1 5 1|	q =	|1 7 3|
t =	|1 1 0|	z =	|1 5 1|	c =	|1 1 3|
n =	|2 1 0|	s =	|1 3 1|	v =	|1 11 3|
m =	|1 2 0|			k =	|1 5 3|

Wenn sich für die beiden Flächen v und w Indizes wie 11 und 13 ergeben, also Zahlen, die im Vergleiche mit den übrigen gross sind und auch sonst im Ganzen selten beobachtet werden, so kann das mit Rücksicht auf die selten grosse Zahl der am Krystalle auftretenden Formen nicht als ein Widerspruch mit dem vorhin Gesagten angesehen werden. Zahlen dieser Höhe stehen eben in diesem Falle nicht vereinzelt da. Für das erwähnte rechtwinklige Axensystem des Axinits ergeben sich sogar Werthe, wie 16, 17 und selbst 23, die aber trotzdem für richtig und in der Natur begründet zu halten sind.

Auffallend ist es, dass die Flächen x und z dieselben Indizes haben, also zusammen als eine Hemiedrie ersten Grades der Form |151| erscheinen. Beim Axinit ist dasselbe von den dort mit r und r' bezeichneten Flächen zu sagen. Dies Auftreten einer zweigliedrigen Form an beiden bis jetzt in dieser Beziehung untersuchten eingliedrigen Krystallen scheint Aufmerksamkeit zu verdienen; vielleicht, dass ein allgemeines Auftreten einer zweigliedrigen Form bei allen bis jetzt als

eingliedrig bezeichneten Krystallen zur weiteren Charakteristik dieses eigenthümlichen Systems beitragen würde. Es würde dies System dann der allgemeinere Fall des 2- und 1 gliedrigen Systems sein, bei dem die Symmetrie zwischen rechts und links fehlte.

Die Messung der Ellipsen auf den verschiedenen Flächen hat für ihre Axenverhältnisse folgende Werthe ergeben:

$r = \|0\ 1\ 0\|$	1,850	$p = \|1\ 1\ 1\|$	1,537	$q = \|1\ 7\ 3\|$	1,293
$h = \|2\ 5\ 0\|$	2,198	$s = \|1\ 3\ 1\|$	1,428	$w = \|1\ 13\ 3\|$	kreisförmig[1]).
$t = \|1\ 1\ 0\|$	2,443				
$n = \|2\ 1\ 0\|$	2,506				
$m = \|1\ 2\ 0\|$	2,356				

Auf den hier nicht aufgeführten Flächen haben entweder überhaupt keine Ellipsen beobachtet werden können, oder sie haben sich zum Messen nicht geeignet. Die Beobachtung auf r giebt direct das Verhältniss der beiden Axen $a:c$. Um das Verhältniss der dritten Axe b zu c zu erhalten, sind die Beobachtungen auf den Flächen r und p, die am zahlreichsten vorliegen und wegen der Schärfe der hier beobachteten Ellipsen besonders zuverlässig sind, mit einander combinirt. Es ergeben sich danach die chemischen Axen des Kupfervitriols:

$$a : b : c = 0{,}5403 : 0{,}3963 : 1,$$

von denen sich auch hier, wie bei den früher untersuchten Salzen sagen lässt, dass die kleinere zusammenfällt mit der grösseren krystallographischen und umgekehrt.

Mit diesen Werthen ist in derselben Weise, wie bei den Octaederflächen des Eisenvitriols (Pogg. Ann. 125, 543), das Axenverhältniss für die einzelnen Flächen berechnet und das Resultat mit den beobachteten Zahlen verglichen. Eine Uebereinstimmung beider würde ein Beweis für die Richtigkeit des gewählten Axensystems sein. In der folgenden Tabelle sind beobachtete und berechnete Werthe zusammengestellt[2]).

	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
$r = \|0\ 1\ 0\|$	*1,850	1,850	$p = \|1\ 1\ 1\|$	*1,537	1,537
$h = \|2\ 5\ 0\|$	2,198	2,242	$s = \|1\ 3\ 1\|$	1,428	1,457
$t = \|1\ 1\ 0\|$	2,443	2,449	$q = \|1\ 7\ 3\|$	1,293	1,236
$n = \|2\ 1\ 0\|$	2,506	2,504	$w = \|1\ 13\ 3\|$	kreisförmig	1,102
$m = \|1\ 2\ 0\|$	2,356	2,306			

Bei der geringeren Vollkommenheit der Verwitterungfiguren des Kupfervitriols im Vergleiche mit den am Eisenvitriol beobachteten und mit Rücksicht auf die überhaupt geringere Zahl vorliegender Beobachtungen muss die Uebereinstimmung mit der Rechnung genügend erscheinen. Man wird darin einen Beweis sehen für das Zusammenfallen des gewählten rechtwinkligen krystallographischen Axensystems

1) Auf w erschienen die Verwitterungsflecke so nahe kreisförmig, dass eine Messung verschiedener Axen nicht möglich war.

2) Die beiden mit einem Sterne (*) versehenen Zahlen sind der Rechnung zu Grunde gelegt.

mit dem der Verwitterung. Man wird aber mit Rücksicht auf die früheren Beobachtungen an Krystallen der übrigen Systeme und bei der Einfachheit der hier erhaltenen Flächenzeichen ferner schliessen, dass das gefundene rechtwinklige Axensystem auch das naturgemässe des Kupfervitriols ist. Das bereits früher aufgestellte Gesetz des Zusammenfallens der krystallographischen und chemischen Axen würde hiermit für alle Krystallsysteme bewiesen sein. Wird dann weiter die jetzt gewiss gerechtfertigte Annahme gemacht, dass ebenso, wie beim Axinit und beim Kupfervitriol sich auch für andere eingliedrige Krystalle solche rechtwinklige Axensysteme werden nachweisen lassen, so dürften die hier mitgetheilten Beobachtungen dazu beitragen, dass den rechtwinkligen krystallographischen Axen nicht mehr vom physikalischen Standpuncte allein allgemeine Berechtigung zuerkannt würde.

Ueber einige Beziehungen zwischen den Schmelzpuncten, Siedepuncten, Dichtigkeiten und specifischen Volumen.

Von E. Jungfleisch.

(Compt. rend. 64, 911.)

Der Verf. hat seine Untersuchungen über die Chlorsubstitutionsproducte des Benzols (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 672 und 2, 221) fortgesetzt und für jeden dieser Körper das spec. Gewicht bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, die aber nahe genug an einander liegen, um die Ausdehnungscurven für den ganzen Zwischenraum zwischen Schmelzpunct und Siedepunct ziehen zu können. Die folgende Tabelle enthält die aus diesen Versuchen abgeleiteten Resultate.

1. *Dichtigkeiten und spec. Volumen bei den Siedepuncten.*

	Siedepunct.	Dichte.	Spec. Volum.	Differenz der spec. Vol.
C_6H_6	80,5°	0,812	96,059	
				18,736
C_6H_5Cl	133	0,980	114,795	
				16,104
$C_6H_4Cl_2$	171	1,123	130,899	
				17,022
$C_6H_3Cl_3$	206	1,227	147,921	
				16,337
$C_6H_2Cl_4$	240	1,315	164,258	
				18,588
C_6HCl_5	270	1,370	182,864	
				15,070
C_6Cl_6	317	1,437	197,916	

Die spec. Vol. nehmen hiernach fast constant um 16,9 im Mittel zu, jedoch ist die Zunahme bei den paaren Substitutionsproducten (15,8 im Mittel) ohne Ausnahme geringer, als bei den unpaaren (18,1 im Mittel). Die Vergleichung der spec. Vol. bei den Schmelzpuncten führt zu denselben Resultaten.

2. *Dichtigkeiten und spec. Volumen bei den Schmelzpuncten.*

	Schmelzpunct.	Dichte.	Spec. Vol.	Differenz d. spec. Vol.	
C_6H_6	+ 3°	0,895	87,151		
C_6H_5Cl	− 40	1,177	95,582		8,431
$C_6H_4Cl_2$	+ 53	1,250	117,600	22,018	
$C_6H_3Cl_3$	+ 17	1,457	124,571		6,971
$C_6H_2Cl_4$	+ 139	1,448	149,171	24,600	
C_6HCl_5	+ 74	1,625	154,154		4,983
C_6Cl_6	+ 228	1,585	179,811	25,657	

Es folgt hieraus, dass, wenn ein paares Substitutionsproduct in ein unpaares übergeht, das spec. Vol. um 24,1 im Mittel zunimmt, dass aber, wenn ein unpaares in ein paares übergeht, diese Zunahme nur 6,8 im Mittel beträgt. Vergleicht man die spec. Vol. der paaren und der unpaaren Substitutionsproducte jede unter sich, so erhält man nahezu gleiche Differenzen.

	Spec. Vol.	Differenz.
C_6H_6	87,151	
$C_6H_4Cl_2$	117,600	30,449
$C_6H_2Cl_4$	149,171	31,571
C_6Cl_6	179,811	30,640

	Spec. Vol.	Differenz.
C_6H_5Cl	95,582	
$C_6H_3Cl_3$	124,571	28,989
C_6HCl_5	154,154	29,583

Das Mittel dieser Differenzen beträgt 30,2.

Der Verf. glaubt, dass die Wahl der Siedepunctstemperatur nicht sehr geeignet sei, um die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der Körper hervortreten zu lassen. Die obigen Versuche zeigen, dass die spec. Volumen, beim Schmelzpunct verglichen, nach zwei ungleichen Gesetzen variiren, während sie regelmässig variiren, wenn man sie beim Siedepuncte vergleicht. Noch eine andere Folgerung kann aus den vorstehenden Zahlen gemacht werden. Wenn man die Veränderungen berechnen wollte, welche die spec. Volumen der Körper durch Addition oder Wegnahme eines Elementes oder durch Substitution eines Elementes durch ein anderes erleiden, würde man für dasselbe Element zu sehr verschiedenen Resultaten gelangen, wenn man einfach die Berechnungen auf die beim Schmelzpunct ausgeführten Bestimmungen basiren wollte, wie es verschiedene Chemiker vorgeschlagen haben. Es scheint demnach, dass derartige auf die Elemente in den Verbindungen selbst bezogene Schlüsse der sicheren Grundlage entbehren.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der Universität Kasan.

(Kasan, 1867. 72 S. In russischer Sprache.)

I. *Ueber eine neue Reihe organischer Schwefelverbindungen.* Von Al. Saytzeff. — Der Verf. theilt seine vorläufig angezeigten Versuche (d. Zeitschr. N. F. 2, 65) ausführlich mit. Wir führen zur Ergänzung Folgendes an.

Schwefelamyloxyd $(C_5H_{11})_2SO$ schmilzt bei 37—38°. Zinkäthyl, Jodäthyl und Jodamyl wirken darauf nicht ein. Jodwasserstoff wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Beim Erhitzen damit auf 100° im zugeschmolzenen Rohr bildet sich ein braunes, in Wasser unlösliches Oel, das nicht ohne Zersetzung siedete. — Die saure Flüssigkeit, welche nach der Abscheidung des Schwefelamyloxydes übrig bleibt, enthält eine sehr kleine Menge *amylschweflige Säure.*

Schwefelbutyl $(C_4H_9)S$ bildet sich beim Erhitzen einer alkoholischen Schwefelkaliumlösung mit Chlorbutyl. Nach 10stündigem Erhitzen auf 100° wird der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, das abgeschiedene Oel über Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Zwischen 176—185° geht ein reines *Schwefelbutyl* über. Spec. Gewicht = 0,849 bei 0°. Es hat einen starken Knoblauchgeruch, löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether. — Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Schwefelbutyl bildet sich neben Schwefelbutyloxyd eine kleine Menge einer sauerstoffreicheren Verbindung und eine Spur einer schwefelhaltigen organischen Säure (butylschweflige Säure?).

Schwefelamyläthyl $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$ wurde durch Behandeln von Amylnatriummercaptid $C_5H_{11}NaS$ mit Jodäthyl bereitet. Es ist eine durchsichtige Flüssigkeit, nach Knoblauch riechend, in Wasser unlöslich. Spec. Gew. bei 0° = 0,852. Siedet bei 158—159° ohne Zersetzung. Hiermit im Widerspruch stehen die Angaben von Carius (Ann. Chem. Pharm. 129, 317 und 120, 63). Carius erhielt Schwefelamyläthyl bei der Einwirkung von Amylalkohol auf disulfophosphorsaures Aethyl $(C_2H_5)_3PS_2O_2$ und durch Behandeln einer alkoholischen Schwefelwasserstoff-Schwefelkaliumlösung mit Jodamyl. In beiden Fällen bildete sich bei 132—133,5° siedendes Schwefelamyläthyl, das beim Behandeln mit Salpetersäure *nur äthylschweflige Säure* lieferte. Diese Versuche von Carius bedürfen einer Bestätigung. — Der Verf. erhielt bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Schwefelamyläthyl das Oxyd $(C_5H_{11}.C_2H_5)SO$ und nur eine Spur einer schwefelhaltigen organischen Säure.

Schwefeläthyloxyd $(C_2H_5)_2SO$. v. Oefele erhielt bekanntlich durch Behandeln von Schwefeläthyl mit concentrirter Salpetersäure *Diäthylsulfan* $(C_2H_5)_2SO_2$. Bei der Einwirkung einer verdünnteren Säure beobachtete v. Oefele die Bildung einer flüssigen Verbindung, die durch weitere Oxydation in die Diäthylsulfan überging. Sie konnte indessen nicht rein erhalten werden. Die Versuche des Verf.'s beweisen, dass sich in diesem Falle das analoge Schwefeläthyloxyd bildet. — Lässt man Schwefeläthyl tropfenweise in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. fallen, so löst sich das Schwefeläthyl auf. Man verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser und entfernt, durch Erhitzen im Wasserbade, den grössten Theil der überschüssigen Säure. Durch häufigen Zusatz von Wasser sorgt man, dass die Säure sich nicht zu sehr concentrirt und dadurch eine weitere Oxydation bewirkt. Man neutra-

lisirt dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum, entfernt durch Krystallisiren die Hauptmenge des salpetersauren Baryts und verdampft zur Trockne. Durch Alkohol wird aus der trocknen Masse Schwefeläthyloxyd neben etwas äthylschwefligsaurem Baryum ausgezogen. Man fällt letzteres durch Aether, verdunstet die ätherische Lösung und erhitzt den Rückstand mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 160°. Die letzte Spur des beigemengten Baryumsalzes wird dadurch zersetzt und die wässrige Lösung hinterlässt beim Verdunsten, erst im Wasserbade und dann im Vacuum, reines *Schwefeläthyloxyd*. — Dieses ist eine dicke, fast farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Die wasserfreie Substanz löst sich leicht in Aether. Aus der wässrigen Lösung wird sie aber durch Aether nicht ausgezogen. Schwefeläthyloxyd ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Durch Jodwasserstoff, Zink und verdünnte Schwefelsäure wird es zu Schwefeläthyl reducirt, durch Oxydationsmittel in *Diäthylsulfan* übergeführt.

Schwefelmethyloxyd $(CH_3)_2SO$. Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr lebhaft auf Schwefelmethyl ein, weshalb für gute Kühlung zu sorgen. Man entfernt wie früher die überschüssige Salpetersäure durch kolensaures Baryum und zieht das gebildete Schwefelmethyloxyd durch Alkohol aus; letzteres ist eine farblose, geruchlose Flüssigkeit, welche beim Abkühlen erstarrt. Sie verflüchtigt sich in geringer Menge beim Erhitzen im Wasserbade, kann aber nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Geht durch Zink und verdünnte Schwefelsäure in Schwefelmethyl über. Verbindet sich mit Säuren.

Salpetersaures Schwefelmethyloxyd $(CH_3)_2SO.HNO_3$ entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Schwefelmethyl und bleibt beim Verdunsten der Flüssigkeit im Wasserbade als krystallinische Masse zurück. Die Krystalle werden zwischen Fliesspapier ausgepresst und im Vacuum über Aetzkalk getrocknet. — Das Salz krystallisirt in Nadeln, die an der Luft zerfliessen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, etwas weniger in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer. Es schmilzt unter 100°, beim Erhitzen des trocknen Salzes zerfällt es unter schwacher Verpuffung. Alkalien, kohlensaure Alkalien und Erden entziehen dem Salze die Salpetersäure. In diesem Salze verhält sich die Gruppe $(CH_3)_2SO$ durchaus analog dem Ammoniak.

Methylsulfan $(CH_3)_2SO_2$. Man löst Schwefelmethyl in concentrirter Salpetersäure und erhitzt hierauf das Gemenge 5—6 Stunden lang, im zugeschmolzenen Rohr, im Wasserbade. Die Flüssigkeit wird dann bis zur Krystallisation verdunstet, die Krystalle zwischen Fliesspapier ausgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. Methylsulfan krystallisirt in Prismen, löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Es löst sich sehr leicht in Salpetersäure, ohne sich damit zu verbinden. Es schmilzt bei 109° und erstart bei 99° krystallinisch. Siedet bei 238° ohne Zersetzung. Zink und verdünnte Schwefelsäure führen es in Schwefelmethyl über.

II. *Ueber die Wirkung von Jodmethyl auf Schwefelamyläthyl.* Von Al. Saytzeff. — In der Hoffnung die Verbindung $S(CH_3.C_2H_5.C_5H_{11})J$ zu erhalten, wurden äquivalente Mengen Jodmethyl und Schwefelamyläthyl 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. In der Röhre hatten sich 2 Schichten gebildet: Krystalle und darüber ein Oel. Wasser nahm nur die Krystalle auf, beim Verdunsten der Lösung hinterblieb *Trimethylsulfinjodid* $S(CH_3)_3J$ (vgl. diese Zeitschr. N. F. 1, 334; 2, 49). Das in Wasser unlösliche Oel muss demnach aus Jodäthyl und Jodamyl bestehen. Die oben angedeutete Verbindung bildet sich demnach nicht, sondern das Jodmethyl wirkt wahrscheinlich so ein, dass sich zunächst Schwefelmethyl einerseits, Jodäthyl und Jodamyl andererseits bildet. Durch überschüssiges CH_3J entsteht dann aus $(CH_3)_2S$: $S(CH_3)_3J$.

III. *Isomerie der Kohlenwasserstoffe* C_4H_{10}, C_4H_8. — *Isobutylalkohol.* Von A. Butlerow. — Da zu den nachfolgenden Versuchen grosse Mengen *Zinkmethyl* nöthig waren, so theilt der Verf. zunächst seine Erfahrungen über die Darstellung dieses Körpers im Grossen mit. In einen schmiedeeisernen Digestor trägt man ein Kilogramm Jodmethyl und so viel granulirtes und angeätztes Zink ein, dass das Zink noch 8 Centim. hoch vom Jodmethyl überdeckt wird. Bei diesem Mengenverhältniss wird der Digestor nur zur Hälfte gefüllt. Man erhitzt das Gemenge zunächst einen Tag lang im Wasserbade, entfernt dann, nach gehörigem Abkühlen des Digestors, die entstandenen Gase und erhitzt noch 4—5 Tage lang. Das gebildete Zinkmethyl (gegen 250 Gramm) wird dann abdestillirt und in einem breiten Kolben aufgefangen, so dass das Zinkmethyl darin eine höchstens 1 Centim. hohe Schicht bildet. Auf 250 Grm. Zinkmethyl wendet man 100 Grm. Chloracetyl an, die zu dem gut gekühlten Zinkmethyl sehr langsam zugegossen werden, alle halbe Secunden ein Tropfen. Der Kolben wird dabei fortwährend bewegt. Um den Zufluss des Chloracetyls besser reguliren zu können, befestigt man in den Pfropfen des Zinkmethylkolbens ein zum Haarröhrchen ausgezogenes Trichterrohr, dessen unteres Ende ziemlich tief in das Zinkmethyl eintaucht. In das Trichterrohr wird vermittelst eines Korkes ein zweites, kugelförmiges und mit einem Glashahn versehenes Trichterrohr gesteckt. Das untere Ende desselben ist ebenfalls haarförmig ausgezogen und das obere durch ein ausgezogenes Glasrohr verschlossen. Auf den Glashahn des zweiten Trichterrohrs legt man einen dichten Asbestpfropf und giesst darauf das Chloracetyl. Hierdurch bewirkt man, dass selbst bei unvorsichtiger Oeffnung des Hahnes das Chloracetyl doch nur in feinen Tropfen ausfliesst. Nach beendeter Reaction lässt man den Kolben mit seinem flüssigen, gelblich gefärbten Inhalt 2—3 Tage lang in kaltem Wasser stehen. Dann zersetzt man die krystallinisch erstarrte Masse mit Wasser, destillirt das gebildete *Trimethylcarbinol* ab, versetzt das Destillat so lange mit Wasser, als noch eine Trübung erfolgt und filtrirt durch ein nasses Filter von dem stets gleichzeitig sich bildenden, in Wasser unlöslichen Oele ab.

Aus der wässrigen Flüssigkeit wird durch Pottasche das Trimethylcarbinol abgeschieden und letzteres über Chlorcalcium entwässert. Man erhält so 70—80 Grm. dieser Substanz, welche der Verf. einmal in über 1 Centim. langen, durchsichtigen Krystallen erhielt.

Trimethylcarbinyljodid $\Theta(\Theta H_3)_3J$ bildet sich beim Einleiten von HJ in Trimethylcarbinol, oder beim Behandeln der letzteren mit einer sehr concentrirten Lösung von HJ. Eine völlige Umwandlung des Alkohols in das Jodid findet aber im letzteren Falle nur dann statt, wenn nach beendeter Einwirkung die Flüssigkeit noch mit Jodwasserstoffgas gesättigt wird. Dieselbe muss hierbei gut abgekühlt werden. — Das passend gereinigte Jodid ist eine schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, mit einem an Steinöl erinnernden Geruche. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 98—99° und zerfällt leicht in HJ und *Butylen* (s. u.). Eine Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohole zersetzt es grösstentheils in Θ_4H_8 und HJ, eine Lösung von Kali in sehr schwachem Weingeist scheidet nur wenig Θ_4H_8, dafür viel Trimethylcarbinol ab. Trocknes Silberoxyd wirkt auf das Jodid fast explosionsartig ein, feuchtes Silberoxyd bildet viel Trimethylcarbinol und wenig Butylen. — Durch die obigen Reactionen stellt sich das Trimethylcarbinol dem Amylenhydrat nahe zur Seite.

Essigsaures Trimethylcarbinyl $\Theta_6H_{12}\Theta_2$ bildet sich leicht bei der Einwirkung von Trimethylcarbinyljodid auf essigsaures Silber, das vorher mit starker Essigsäure gemischt wurde, unter Abscheidung von etwas Butylen. Man destillirt den gebildeten Aether ab und rectificirt das Destillat über etwas essigsaures Silber. Man fängt hierbei nur ein dem angewandten Jodid gleiches Volumen Flüssigkeit auf. Durch Vermischen mit Wasser wird der gebildete Aether abgeschieden. Letzterer bildet eine aromatisch riechende Flüssigkeit von einem aromatischen, an Pfeffermünze und Essig erinnernden Geruche. Leichter als Wasser und darin merklich löslich. Siedepunct gegen 96°. — Durch Erhitzen mit starkem Barytwasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100° wird der Aether langsam in essigsaures Baryum und Trimethylcarbinol zerlegt. — Ein Versuch, den Aether durch Einwirkung von Chloracetyl auf Trimethylcarbinol darzustellen, gab kein befriedigendes Resultat, wegen der gleichzeitigen Bildung von Trimethylcarbinylchlorid.

Trimethylformen $\Theta(\Theta H_3)_3H$. Wie der Verf. bereits früher (Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 529) mitgetheilt, sind nur 2 Isomere Θ_4H_{10} theoretisch möglich. Von diesen ist das *eine* das sogenannte *Aethyl* $= \begin{cases}\Theta H_2(\Theta H_3)\\ \Theta H_2(\Theta H_3)\end{cases}$, von welchem Schöyen (Ann. Ch. Pharm. 130, 233) nachgewiesen hat, dass es zur Butylreihe gehört, das *andere* ist das vom Verf. aus Trimethylcarbinol dargestellte Trimethylformen. Giesst man zu unter Wasser befindlichem, gekörntem Zink, Pseudobutyljodid (Trimethylcarbinyljodid), so findet nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen, unter merklicher Wärmeentwicklung, eine Einwirkung statt, die zuweilen durch Abkühlen gemässigt werden muss. Es bildet sich

nur wenig Zinkoxydhydrat und die Reaction verläuft daher wesentlich nach der Gleichung

$$2C_4H_9J + Zn = C_4H_{10} + C_4H_8 + ZnJ_2.$$

Gleichzeitig bildet sich im Kolben eine kleine Menge einer öligen, mit Brom verbindbaren Substanz — wahrscheinlich ein polymeres Butylen. — Das sich entwickelnde Gasgemenge wird erst durch Brom geleitet und dann durch Kali gewaschen. Man erhält so reines *Trimethylformen*, als ein farbloses Gas, das einen besonderen Geruch besitzt und mit heller, schwach russender Flamme verbrennt. Die Analyse führte zur Formel C_4H_{10}. Die Isomerie dieses Körpers mit dem Aethyl ergiebt sich aus dem verschiedenen Verhalten beider Gase beim Abkühlen und Verdichten. Die Versuche wurden des besseren Vergleichs wegen mit beiden Gasen angestellt und dieselben durch eine mit Schwefelsäure getränkte Coakskugel getrocknet. Die Gase wurden im Oersted't'schen Apparat (Piëzometer) bei der constanten Temperatur 17,5—18° comprimirt.

	Druck in Atmosphären:				
	$2^1/_4$	$2^1/_2$	3	$3^1/_2$	4
Trimethylformen	unverändert	unverändert	Condensation beginnt	viel Flüssigkeit	wenig Gas mehr
Diäthyl	beginnende Condensation	viel Flüssigkeit	noch mehr Flüssigkeit	wenig Gas mehr	fast völlige Condensation

Diäthyl condensirt sich daher bedeutend leichter als Trimethylformen. Dasselbe beobachtet man beim Abkühlen der Gase. Bei 747 Mm. Druck wird das Trimethylformen erst bei — 17° flüssig, das *Diäthyl* aber, unter 765 Mm. Druck, schon bei + 1 und ist bei — 2 vollkommen condensirt. Frankland (Ann. Ch. Pharm. 71, 201) giebt an, das Diäthyl werde bei — 18° noch nicht flüssig. Diese Angabe beruht auf einem Irrthum, offenbar dadurch veranlasst, dass Frankland zu dem Versuche kein reines Gas angewendet hat. — Aus Obigem ergiebt sich, dass, je mehr Alkoholradikale im Molecüle enthalten sind, um so leichtflüssiger ist die Verbindung, so siedet der *tertiäre* Butylalkohol (Trimethylcarbinol) niedriger als der secundäre (Butylenhydrat) und dieser wieder niedriger als der normale Gährungsbutylalkohol.

Brom wirkt bei gewöhnlichem Tageslicht etwas schneller auf *Trimethylformen*, als auf *Diäthyl* ein. In beiden Fällen wurde eine schwere, hochsiedende Flüssigkeit erhalten, die wesentlich aus höher gebromten Derivaten bestand. Schärfere Resultate wurden bei der Einwirkung von *Chlor* erhalten. 10 Volume der Kohlenwasserstoffe wurden mit je 9 Vol. Chlor im Dunkeln vermischt und das Gemenge hierauf dem Tageslichte ausgesetzt. In beiden Fällen enthielt das ölige Rohproduct etwas mehr Chlor als der Formel $C_4H_8Cl_2$ entspricht. Beim Rectificiren des Rohproductes aus dem Wasserbade wurde aus dem Trimethylformen ein Destillat gewonnen, das *leichter* als Wasser war. Aus dem Diäthyl wurde hierbei weniger Destillat gewonnen, und dasselbe war *schwerer* als Wasser. Erhitzte man das

Rohproduct aus dem Trimethylformen mit Wasser einen Tag lang im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so löste sich eine bemerkbare Menge des Oeles und die Flüssigkeit enthielt neben Salzsäure *Trimethylcarbinol.* Bei gleicher Behandlung des Productes aus Diäthyl konnte die Bildung einer solchen alkoholartigen Substanz nicht wahrgenommen werden. Zur grösseren Sicherheit wurde der Versuch mit dem Diäthyl wiederholt, aber mit dem gleichen Erfolg. Es wurde so aus dem Diäthyl eine ansehnliche Menge eines Oeles erhalten. Die unter 105° siedende Portion desselben mit Wasser auf 100° erhitzt, löste sich nur in äusserst geringer Menge und beim Rectificiren des Productes wurde ebenfalls nur äusserst wenig eines Oeles erhalten, das aber selbst durch Salz und Schnee nicht erstarrte, also kein Trimethylcarbinol war. — Die Einwirkung des Chlors auf Trimethylformen findet daher nach der Gleichung statt:

$$ \mathrm{CH(CH_3)_3 + Cl_2 = CCl(CH_3)_3 + HCl} \text{ und} $$
$$ \mathrm{CCl(CH_3)_3 + H_2O = C(CH_3)_3.HO + HCl.} $$

Die Einwirkung des Chlors auf Diäthyl findet, unter Berücksichtigung der Versuche Schöyen's, nach der Gleichung statt:

$$ \left.\begin{matrix} \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{(CH_2)_2} \\ \mathrm{CH_3} \end{matrix}\right\} + \mathrm{Cl_2} = \left\{\begin{matrix} \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{(CH_2)_2} \\ \mathrm{CH_2Cl} \end{matrix}\right. + \mathrm{HCl} $$

und führt daher zur Synthese des normalen *Butylalkohols* $\left\{\begin{matrix} \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{(CH_2)_2} \\ \mathrm{CH_2.HO} \end{matrix}\right.$.

Hiermit wäre der erste Fall einer Isomerie in der Reihe $\mathrm{C_nH_{2n+2}}$ erwiesen und erklärt, eine Isomerie, welche durch die Theorie vorausbestimmt war[1]).

Pseudobutylen $\mathrm{C}\left\{\begin{matrix} \mathrm{(CH_3)_2} \\ \mathrm{CH_2} \end{matrix}\right.$. Es wurde bereits oben erwähnt, dass das *Trimethylcarbinol* sehr leicht in *Butylen* zerfällt. Die nachfolgenden Versuche zeigen, dass dieses Butylen verschieden von jenem ist, das bei der trocknen Destillation der fetten Oele, oder bei der Zerlegung des Erythrits entsteht. Vielleicht sind aber auch diese beiden Butylene nur isomer und verschieden von dem Butylen Kolbe's,

1) Einen zweiten Fall bildet der von Friedel und Ladenburg entdeckte Kohlenwasserstoff $\mathrm{C_7H_{16}}$ (d. Zeitschr. N. F. 3, 13). Auf diese Isomeriefälle hat der Verf. bereits früher hingedeutet (Bull. soc. chim. 1866, 27), was F. und L. nicht anführen. — Der Verf. bemerkt bei dieser Gelegenheit, dass die Ansichten, welche Lothar Meyer (Ann. Ch. Pharm. 139, 286) über die Isomere der Gruppe $\mathrm{C_2H_3}$ mittheilt, von ihm schon früher ausgesprochen sind (d. Zeitschr. N. F. 1, 634). Auch was Lieben über die isomeren Butylalkohole sagt (Ann. Ch. Pharm. 141, 236), ist nur eine Wiederholung der Ansichten des Verf.'s (Zeitschr. Ch. Pharm. 1864, 393 u. Bull. soc. chim. 1866, 34). Er erinnert daran, dass er schon seit 1861 (Jahresb. 1861, 333) auf die Nothwendigkeit hingewiesen hat, die Verbindungsform aller Elemente im Molecül in Betracht zu ziehen (chemische Structur).

das bei der Electrolyse der Valeriansäure entsteht. Letzteres beabsichtigt der Verf. genauer zu untersuchen. Der Theorie nach können 9 Isomere C_4H_8 existiren.

Zur Darstellung von *Pseudobutylen* vermischt man eine Lösung von Trimethylcarbinyljodid in absolutem Alkohol, mit einem Ueberschuss einer Lösung von Aetzkali in starkem Alkohol. Die Reaction beginnt bei gelindem Erwärmen sofort. Man leitet das Gas zunächst durch eiskaltes Wasser und dann durch Kugelröhren, die mit Wasser gefüllt sind. Das entweichende Gas ist rein, entspricht der Formel C_4H_8, besitzt einen unangenehmen, an Leuchtgas erinnernden Geruch, brennt mit hellleuchtender, russender Flamme. — In der vorgeschlagenen Waschflasche sammelt sich ein leichtes Oel. Der unter 70° siedende Theil desselben verbindet sich mit Brom zu einem schweren Oel, ist also wohl ein polymeres Butylen. Der nicht mit Brom verbindbare Theil siedet bei etwa 72°, hat einen aromatischen Geruch und ist wohl *Trimethylcarbinyl-Aethyläther* $C_4H_9.C_2H_5O$. Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird dieser Körper in ein bei 70—80° siedendes Jodid (Jodäthyl?) und ein anderes höher siedendes Jodid gespalten, das den Geruch des Trimethylcarbinyljodids besitzt.

Brom, concentrirte Schwefelsäure, rauchende Jodwasserstoffsäure absorbiren das *Pseudobutylen* rasch. Bei 15—18° wird das Gas unter einem Druck von 2—2½ Atmosphären zu einer Flüssigkeit condensirt. Das comprimirte Gas siedet unter einem Druck von 752,5 Millim. bei — 7 bis — 8°. Das *Butylen* von de Luynes siedet bei + 3°. Die Isomerie des Pseudobutylens mit letzterem ergiebt sich ferner aus dem Verhalten gegen Jodwasserstoff. Pseudobutylen liefert hierbei Trimethylcarbinyljodid. Concentrirte Schwefelsäure wandelt das Pseudobutylen um, in hochsiedende, wahrscheinlich polymere Butylene. Schwefelsäure, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, wirkt auf das p-Butylen nicht ein, aber in Schwefelsäure, die mit dem halben Volum Wasser verdünnt ist, löst sich Butylen. Verdünnt man die Lösung mit Wasser und destillirt, so geht *Trimethylcarbinol* über. Umgekehrt, behandelt man Trimethylcarbinol mit concentrirter Schwefelsäure, so scheiden sich beim Erwärmen polymere Butylene ab. Mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure wirkt fast ebenso, eine Schwefelsäure aber, die mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt ist, löst das Trimethylcarbinol ohne Trübung, und beim Erwärmen entweicht *Butylen*. Die schwefelsaure Lösung des Butylens oder Trimethylcarbinols färbt sich jedesmal, nach dem Verdünnen und Erwärmen lebhaft violettroth. Alkalien zerstören diese Färbung und sie wird dann durch Säuren nicht wieder hervorgerufen.

Auch bei Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Trimethylcarbinol bilden sich polymere Butylen. Das einfache, hierbei erhaltene Butylen ist aber identisch mit dem bei der Einwirkung von Zink und Wasser aus Jodmethylcarbinyl entstehenden und dem durch Zerlegung dieses Jodids mit Kali sich bildenden. Diese Reactionen bestätigen die Gleichung

$$\mathrm{C}\begin{cases}(\mathrm{CH_3})_2\\ \mathrm{CH_2}\end{cases} + \mathrm{HJ} = \mathrm{CJ(CH_3)_3}.$$

In diesem Falle, ähnlich wie beim Butylen von **de Luynes**, geht der Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} wieder in den Alkohol über, aus dem er entstanden ist, beim *Amylen* aus Fuselöl ist dies bekanntlich nicht der Fall. Amylen geht in *Amylenhydrat* über.

Pseudopropylcarbinol. Da bei der Einwirkung von HJ auf Pseudobutylen das Jod sich an das nicht mit Wasserstoff verbundene C-Atom lagert, so war zu vermuthen, dass bei der Einwirkung von *unterchloriger Säure* ein Körper von der Formel $\begin{cases}\mathrm{CCl(CH_3)_2}\\ \mathrm{CH_2.HO}\end{cases}$ entstehen würde. Der Versuch hat dies bestätigt.

Zur Darstellung von ClHO wurde Chlor in ein abgekühltes Gemenge von 1 Thl. HgO und 5—6 Thln. gestossenem Eise eingeleitet, bis das meiste HgO verwandelt war. Dann wurde ein der angewandten Menge halbes Gewicht HgO zugesetzt (im Ganzen auf 1 Liter Cl etwa 8 Grm. HgO). Man leitet dann Butylen in die gebildete HClO, welches langsam aber regelmässig absorbirt wird. Nach beendeter Absorption entfernt man die überschüssige HClO durch saures schwefligsaures Natrium, und destillirt die filtrirte Flüssigkeit. Das Destillat wird zur völligen Lösung der übergegangenen Chlorverbindung mit Wasser verdünnt und durch ein benetztes Filter gegossen, um ein gleichzeitig gebildetes Oel ($C_4H_8Cl_2$?) zu entfernen. Die Flüssigkeit wird dann mit Chilisalpeter gesättigt und hierauf mit Aether geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine gegen 137° siedende Flüssigkeit, die sich in viel Wasser löst, einen besonderen aromatischen Geruch und einen süsslich-brennenden Geschmack besitzt. Eine wässrige Lösung dieses Körpers (offenbar C_4H_9ClO) wurde 2 Tage lang mit Natriumamalgam behandelt. Zur Beschleunigung der Reaction wurde von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure zugegeben, hierauf die Flüssigkeit abdestillirt, das Destillat nochmals zwei Tage lang mit Natriumamalgam behandelt und endlich die abgegossene Flüssigkeit mit Pottasche versetzt. Es schied sich eine ölige Schicht ab, die vollständig den Geruch des Gährungs-Butylalkohols besass. Nach dem Entwässern über geglühte Pottasche und hierauf über Baryt siedete der Körper bei 106—107° und entsprach der Formel $C_4H_{10}O$ (ber.: C = 64,9; H = 13,5 — gefunden: C = 64,0; H = 13,3).

Dieses *Pseudopropylcarbinol* gab mit Natrium ein in Nadeln krystallisirendes Alkoholat. — PCl_5 lieferte ein nach Chloramyl riechendes Chlorid. — Der Alkohol wurde durch Chromsäure oxydirt. Es wurde dazu ein äquivalentes Gemenge von $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure benutzt, die mit dem 10fachen Gewicht an Wasser verdünnt war. Es fand eine lebhafte Reaction statt, nach deren Beendigung das Gemenge kurze Zeit erwärmt und dann destillirt wurde, so lange noch eine saure Flüssigkeit überging. In dem Destillate sammelte sich ein Oel, das abgehoben und mit saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt wurde. Es schieden sich kleine schuppige Krystalle der

Verbindung des *Isobuttersäure-Aldehyds* ab. Das nicht mit Natriumbisulfit verbindbare Oel bestand aus *isobuttersaurem Pseudopropylcarbinol.*

Die Doppelverbindung des Aldehyds wurde mit Pottaschelösung versetzt. Hierbei schied sich ein nach Valeral riechendes Oel ab, das Silberoxyd reducirte und hierbei *blättrige* Krystalle von *isobuttersaurem Silber* $C_4H_7AgO_2$ lieferte.

Das nicht mit Natriumbisulfit verbindbare Oel gab mit Kali gekocht ein nach Fuselöl riechendes Oel und eine nach Buttersäure riechende Säure. Die saure, wässrige Flüssigkeit des Destillats mit reinem kohlensaurem Calcium gesättigt, erstarrte beim Erkalten zu einem Brei feiner, durchsichtiger nadelförmiger Krystalle. Beim langsamen Verdunsten einer nicht zu concentrirten Lösung schieden sich prismatische Krystalle des leicht verwitternden Salzes $Ca(C_4H_7O_2)_2 + 5H_2O$ aus, vollständig übereinstimmend mit Markownikoff's *isobuttersaurem Calcium* (d. Zeitschr. N. F. 2, 485). Auch das aus dem Calciumsalz dargestellte *Silbersalz* hatte genau die Zusammensetzung und Eigenschaften des *isobuttersauren Silbers* (d. Zeitschr. N. F. 1, 110). Die Oxydation des Pseudopropylcarbinols ist sehr normal verlaufen. Das aus der Mutterlauge des Calciumsalzes unmittelbar gefällte Silbersalz zeigte noch nahezu den Procentgehalt des buttersauren Silbers (gef. Ag = 54,3 %; ber. = 55,4).

Das *Pseudopropyl-Carbinol* (*Isobutylalkohol*) zeigt eine grosse Aehnlichkeit mit dem Gährungsbutylalkohol und ist vielleicht mit demselben identisch.

IV. *Kleinere Mittheilungen.* Von A. Butlerow. — 1. *Wirkung des Wassers auf Alkoholchloride.* Das vorher mitgetheilte Verhalten des gechlorten Trimethylformens gegen Wasser veranlasste den Verf. *Trimethylcarbinylchlorid* (aus Trimethylcarbinol mit PCl_5 dargestellt) mit dem 5—6 fachen Volum Wasser einen Tag lang auf 100° zu erhitzen. Es bildete sich hierbei eine ansehnliche Menge HCl und Trimethylcarbinol. — *Chloräthyl* auf die gleiche Weise behandelt, lieferte nach 4—5 tägigem Erhitzen HCl und Alkohol, aber keinen Aether. — *Chloramyl* löste sich nur sehr langsam im Wasser auf. Die Lösung enthielt HCl und Amylalkohol. — Das leichte Zerfallen des Trimethylcarbinylchlorids gestattet daher den Pseudobutylalkohol von anderen Alkoholen zu trennen.

2. *Vorkommen des Trimethylcarbinols in käuflichem Butylalkohol.* Aus käuflichem Butylalkohol, bezogen von Henner in Wyl (Cant. St. Gallen) wurde Chlorbutyl bereitet, um es der eben mitgetheilten Reaction zu unterwerfen. Das Rohproduct mit Wasser auf 100° löste sich zum Theil und aus der Lösung wurde *Trimethylcarbinol* erhalten. *Demnach entsteht dieser tertiäre Alkohol auch bei der Gährung.*

3. *Wirkung von HJ auf Alkoholjodide. Jodäthyl* wurde mit concentrirter HJ 3 Stunden lang auf 150° erhitzt. Nur ein kleiner Theil des Jodäthyls war zersetzt worden, beim Oeffnen des Rohrs

entwich *Aethylwasserstoff.* — *Jodmethyl* lieferte bei gleicher Zersetzung *Sumpfgas.* Diese Versuche stimmen überein mit Kekulé's Beobachtungen.

4. *Bildung und Krystallform des Hexamethylenamins.* Der *gechlorte Methyläther* lässt sich mit grossem Vortheil zur Darstellung des *Dioxymethylens* und dessen Derivate benutzen. (Vergl. d. Zeitschr. N. F. 1, 619.) Es wurde eine ansehnliche Menge *Hexamethylenamin* in einen halben Centim. langen, durchsichtigen, glasglänzenden Krystallen erhalten. Nach der Messung des Baron v. Rosen sind diese Krystalle Granatoëder (Rhomben-Dodekaëder). — Destillirt man eine wässrige Lösung von Hexamethylenamin mit Säure, so geht eine wässrige Lösung von *Dioxymethylen* über, aus der sich letzteres nicht in festem Zustande gewinnen lässt. Schon beim Verdunsten im Vacuum verflüchtigt sich alles Dioxymethylen. — Eine wässrige Lösung des Hexamethylenamins giebt mit Silberlösung einen dicken weissen Niederschlag. Beim Erhitzen zerfällt dieses Salz unter schwacher Verpuffung.

5. *Unschädlichkeit der Zinkmethyldämpfe.* Nach Friedel und Crafts (d. Zeitschr. N. F. 1, 431) sollen die Zinkmethyldämpfe sehr giftig sein. Bei seinen mehrjährigen Versuchen mit diesem Körper hat der Verf. nie eine schädliche Wirkung wahrnehmen können. Durch Zufall platzten im Laboratorium des Verf. vier mit Zinkmethyl gefüllte Röhren. Der herbeieilende Diener wurde durch die Dämpfe zu einem heftigen Husten gereizt, der aber bald verging ohne andere Folgen zu hinterlassen. Der Geruch des Zinkmethyls ist unangenehm und seine Dämpfe wirken auf den Schlund und die Geschmacksnerven, sind aber gewiss unschädlich.

6. *Darstellung des salzsauren Glycols, nach Versuchen von Loman.* Die Darstellung dieses Körpers, nach dem Verfahren von Carius, gelingt nur unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln. Man füllt Kolben von 30 Liter Inhalt, oder mehr, mit *Aethylen.* Die unterchlorige Säure bereitet man aus frischgefälltem, gut gewaschenem, aber *nicht getrocknetem* Quecksilberoxyd. Durch einen besonderen Versuch wird der Wassergehalt des feuchten Oxyds bestimmt (10 Thl. des letzteren enthalten gewöhnlich 4 Thl. wasserfreies HgO). Man bereitet nun ein dickes Gemenge aus Wasser, gestossenem Eis und Quecksilberoxyd, so dass darin auf 1 Thl. trocknes HgO 15 Thl. $H_2\Theta$ enthalten sind. In dieses abgekühlte Gemenge leitet man einen langsamen Strom Chlor, unter fortwährendem Schütteln, bis fast alles HgO zersetzt ist. Dann giebt man zu dem Gemenge noch halb so viel HgO, als angewandt wurde und giesst das Ganze rasch in die mit C_2H_4 gefüllten Kolben (auf 1 Liter C_2H_4 werden zuerst 4 Grm. HgO in Arbeit genommen). Die Kolben werden durch abgeschliffene Glasscheiben gut verschlossen und 70—80 Stunden lang an einem dunklen Ort bei 12° stehen gelassen. Dann verdünnt man den Kolbeninhalt mit Wasser, fügt Natriumbisulfit zur Zerstörung der unterchlorigen Säure hinzu und destillirt die filtrirte Flüssigkeit, so lange das Destillat

noch süss schmeckt. Das Destillat wird mit NaCl gesättigt und mit Aether geschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt C_2H_5ClO. — 1 Liter Aethylen liefert so 1 Grm. dieses Körpers, d. h. $^1/_3$ der theoretischen Menge.

V. *Ueber Jodwasserstoff-Glycol und ein neues Verfahren zur Synthese der Alkohole.* Von A. Butlerow und M. Osokin. — *Salzsaures Glycol* C_2H_5ClO kann als gechlorter Alkohol betrachtet werden, und durch Einwirkung der Zinkradicale war die Entstehung höherer Alkohole zu erwarten. Die Reaction verläuft aber nicht in der angedeuteten Weise. Man erhält ein in Wasser unlösliches Oel. Besser wirkt *Jodwasserstoff-Glycol* ein. Dieser Körper bildet sich leicht, wenn man ein breiförmiges Gemenge von salzsaurem Glycol und Jodkalium einen Tag lang im Wasserbade erhitzt. Man entzieht dann dem Gemenge das KCl und KJ durch Wasser, wäscht das schwere Oel mit Soda- oder Natriumbisulfit, hierauf mit Wasser und trocknet über entwässertem Glaubersalz. Beim Destilliren im Vacuum geht erst wasserhaltiges, dann reines *Jodhydrin* C_2H_5JO über. Zurück bleiben Salze, welche sich in merkliger Menge in Jodhydrin lösen.

Jodwasserstoff-Glycol ist ein sehr schweres, nicht unzersetzt siedendes Oel, das sich in Wasser löst und aus dieser Lösung durch Pottasche abgeschieden wird. Es hat einen eigenthümlichen, an Jodmethylen erinnernden Geruch und einen süsslich-brennenden Geschmack. — *Zinkmethyl* und *Zinkäthyl* wirken im Sinne der oben angedeuteten Reaction, anfangs sehr heftig, auf das Jodhydrin ein. Man verdünnt daher letzteres mit Benzol. Uebergiesst man das feste Product mit Wasser, so bildet sich wieder Jodhydrin neben Kohlenwasserstoffen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4J\\RZn\end{matrix}\right\}O + 2H_2O = C_2H_5JO + RH + ZnH_2O_2.$$

Bei Einhaltung gewisser, später mitzutheilender Bedingungen erhält man aber, neben Gasen die *Alkohole* C_3H_8O (bei Einwirkung von Zinkmethyl) und $C_4H_{10}O$ (bei Einwirkung von Zinkäthyl). Genauere Angaben über diese Körper behalten sich die Verf. vor.

VI. *Ueber Stanndiäthyl-Dimethyl.* Von N. Morgunoff. — Nach Versuchen von Popoff (d. Zeitschr. N. F. 1, 577) sind die Ketone *Methyl-Caproyl* $C_7H_{14}O$ und *Acethyl-Amyl* identisch. Es beweist dieses, dass kein Unterschied in den Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms besteht. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Butlerow hat der Verf. in ähnlicher Weise das *Stannäthyl-Methyl* mit dem *Stannmethyl-Aethyl* verglichen. Die völlige Identität der auf beide Arten erhaltenen Verbindungen beweist, dass auch für das mehrwerthige Zinn keine Verschiedenheit in den Affinitäten desselben angenommen werden kann.

Stanndiäthyl-Jodid wurde bereitet durch 30stündiges Erhitzen von Jodäthyl mit Zinn-Natrium, enthaltend 2 Proc. Na. Es bildet sich hierbei wesentlich nur $Sn(C_2H_5)_3J$. Diese Verbindung mit *Jod* behandelt liefert $Sn(C_2H_5)_2J_2$, welches auch in dem Rohproduct der

Einwirkung von C_2H_5J auf SnNa enthalten ist. Das Bijodid wurde durch Destillation (Siedep. 245°) und Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Es wurde dann in Aether gelöst und tropfenweise überschüssiges Zinkmethyl zugefügt. Nach Beendigung der heftigen Reaction wurde der Kolbeninhalt abdestillirt, das Zinkmethyl durch Wasser zersetzt, das Zinkoxyd in Essigsäure gelöst und das abgeschiedene, entwässerte Oel rectificirt. Nur bei der zweiten Rectification wurde bei 175° ein einigermassen constanter Siedepunct beobachtet, aber nicht 144—145°, wie Frankland angiebt. Die Analysen dieses Productes stimmten nicht mit der Formel $Sn(C_2H_5)_2(CH_3)_2$ überein, sie näherten sich mehr der Formel $Sn(C_2H_5)_4$. Da offenbar beim Rectificiren des Productes eine Zersetzung eintrat, destillirte der Verf. bei einer neuen Darstellung das Product im Vacuum, nach dem Trocknen der ätherischen Lösung des *Stanndiäthylmethyls* über Schwefelsäure. So wurde eine farblose, ölige Flüssigkeit erhalten von schwachem Terpentingeruch. Spec. Gew. = 1,2603 (bei 0°). Die beim Rectificiren des Productes im Vacuum aufgefangene 2. und 3. Fraction entsprach genau der Formel $Sn(C_2H_5)_2(CH_3)_2$.

Nach Frankland (Ann. Ch. Pharm. 111, 53) zerfällt *Stanndiäthyldimethyl* bei der Einwirkung von Jod nach der Gleichung:

$$Sn(C_2H_5)_2(CH_3)_2 + J_3 = Sn(C_2H_5)_2J + 2CH_3J.$$

Demnach war zu erwarten, dass bei einem weiteren Zusatz von Jod sich bilden müsste

$$2(Sn(C_2H_5)_2J) + J_2 = 2Sn(C_2H_5)_2J_2.$$

Als der Verf. in zwei Malen die durch die obigen Gleichungen angedeuteten Mengen Jod und Stanndiäthylmethyl einmal einwirken liess, erhielt er im 1. Stadium *Jothmethyl* und im 2. *Stanndiäthyljodid* $Sn(C_2H_5)_2J_2$.

Stanndimethyldiäthyl wurde genau in derselben Weise aus Stanndimethyljodid und Zinkäthyl bereitet. CH_3J mit SnNa erhitzt gab $Sn(CH_3)_3J$ und dieses mit Jod behandelt liefert *Stanndimethyljodid* $Sn(CH_3)_2J_2$ (Siedep. 228°). Das Product der Einwirkung dieses Körpers auf Zinkäthyl wurde mit Wasser behandelt, das Zinkoxyd durch Essigsäure entfernt und die gewaschene ätherische Lösung des Stanndimethyldiäthyl zur Entfernung des Aethers über Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand wurde im luftleeren Raum destillirt und das Product in 4 Portionen aufgefangen. Die 2. und 3. Portion waren am beträchtlichsten und entsprachen der Formel $Sn(CH_3)_2(C_2H_5)_2$. Dieses *Stanndimethyldiäthyl* stimmte in seinen Eigenschaften völlig überein mit dem *Stanndiäthyldimethyl.* Spec. Gew. bei 0° = 1,2509. — Auch hier wurden erst 3 und dann noch 1 Atom Jod in Wirkung gebracht. Im ersten Stadium der Reaction entwickelte sich auch hier *Jodmethyl,* und beim Behandeln des Rückstandes mit weiterem Jod wurde das bei 245° siedende *Stanndiäthyljodid* erhalten.

Versuche das im ersten Stadium der Reaction gebildete $Sn(C_2H_5)_2J$ zu isoliren misslangen. Beim Destilliren im luftleeren Raum wurde

nur wenig einer Flüssigkeit erhalten, deren Zusammensetzung nicht mit der Formel übereinstimmte, es ging hauptsächlich *Stanndiäthyljodid* über. Da überdies das Product der ersten Einwirkung von Jod auf Stanndiäthyldimethyl wesentlich aus einer krystallinischen Masse besteht, so ist jedenfalls die Verbindung $Sn(C_2H_5)_2J$, wenn sie auch wirklich, wie Frankland angiebt, entsteht, sehr unbeständig und geht schon bei gelindem Erwärmen zum grössten Theil in Stanndiäthyljodid über.

Ueber Verbindungen des Schwefels mit den Alkalimetallen.

Von Hermann Emil Schöne.

(Dissertation, Göttingen 1866/67.)

Es können hier nur die *Ergebnisse* der sehr ausführlichen Untersuchung des Verf. zusammengefasst werden.

1. Es besteht ein unverkennbarer Unterschied zwischen denjenigen Verbindungen des Schwefels mit den Alkalimetallen, welche auf sogenannten trocknem Wege entstehen und jenen, die sich auf sogenannten nassem bilden. 2. Als *auf trocknem Wege* darstellbare, bestimmte Schweflungsstufen der Alkalimetalle sind nur anzusehen, ausser dem *Monosulfid,* das *Trisulfid,* das *Tetrasulfid* und das *Pentasulfid.* Dass Disulfid ebenfalls besteht, kann noch nicht als bewiesen betrachtet werden. 3. Unter den auf trocknem Wege entstehenden Polysulfiden nimmt das *Trisulfid* einen hervorragenden Platz ein. Es entsteht bei allen Temperaturen bis zu heller Rothgluth, wenn Schwefel mit überschüssigem Alkali (Carbonat) zusammengeschmolzen wird. 4. Die höheren Polysulfide entstehen nur bei Anwesenheit einer *hinreichenden* Menge oder eines *Ueberschusses* von Schwefel. Im übrigen hängt die Entstehung und die Beständigkeit der verschiedenen Stufen *lediglich von der bei der Darstellung angewandten Temperatur* ab, so zwar, dass das *Pentasulfid des Kaliums unter Rothgluth* (bis zu 600° C.), sein *Tetrasulfid bei dunkler Rothgluth* (um 800° C.), sein *Trisulfid bei stärkerem Kirschroth* (um 900° C.) entsteht und besteht, das *Trisulfid des Natriums* dagegen bei derjenigen Temperatur, welche das Tetrasulfid des Kaliums fordert. 5. Die zur Herstellung auf trocknem Wege verwendeten Substanzen haben *keinen* unmittelbaren Einfluss auf die Entstehung der einen oder der anderen Stufe. Dieselbe ist hierbei vielmehr nur als abhängig anzusehen von der Temperatur, welche die Aufeinanderwirkung dieser Substanzen erfordert. 6. In einzelnen Fällen ist indessen diesen Substanzen ein *theilweise* abändernder, so zu sagen störender, unmittelbarer Einfluss zuzuerkennen, so z. B. bei Anwendung des Schwefelwasserstoffes, dessen in der Hitze frei werdender Schwefel die Atmosphäre über der entstehenden Verbindung so mit seinem Dampf sättigt, dass der An-

theil des Schwefels im Polysulfid, welcher unter normalen Umständen bei der betreffenden Temperatur entweichen müsste, hieran theilweis gehindert wird[1]; jedoch lässt sich in diesem Fall der störende Einfluss durch blosse Verstärkung des übergeleiteten Gasstroms, ohne dass die Temperatur geändert zu werden brauchte, beseitigen. 7. Das *auf nassem Wege* entstehende, sogenannte *Monosulfid* des Kaliums (durch halbe Sättigung von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff erhalten) ist, entgegen der herrschenden Annahme, sehr wohl im Stande, in schönen, wasserklaren, vierseitigen Prismen, die manchmal durch Vorherrschen eines Seitenpaares einen tafelartigen Habitus annehmen, zu *krystallisiren.*

$$K_2S + 5H_2O \text{ oder } K_2H_2\begin{Bmatrix}O\\S\end{Bmatrix} + 4H_2O.$$

Dasselbe giebt bei 100°—150° C. im Vacuum 3 Aeq. Wasser ab. In höherer Temperatur scheint es sich analog dem Oxydhydrat zu verhalten und noch 1 Aeq. Wasser zu entlassen. Es zersetzt in der Hitze das Glas stark, ohne Schwefelwasserstoff zu entlassen. 8. Berzelius' Angabe, dass das *Sulfhydrat* des Kaliums beim Kochen seiner Lösung beständig sei, ist dahin zu berichtigen, dass es durch fortgesetztes Kochen den grössten Theil des Schwefelwasserstoffs verliert, welchen Berzelius in ihm als mit Monosulfid verbunden annimmt, dass es wahrscheinlich sogar ganz in sogenanntes Monosulfid überzuführen ist, ja dass vielleicht auch das letztere, worauf die fortwährende Abgabe von Schwefelwasserstoff aus seinen Lösungen beim Kochen hindeutet, durch genügendes Fortsetzen des Kochens allmälig in Oxydhydrat übergeführt wird.

$$2KHS = K_2S + H_2S;\; K_2S + 2H_2O = 2KHO + H_2S,$$

oder $KHS + H_2O = KHO + H_2S$. 9. Concentrirte, vollkommen mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösungen von *Kaliumsulfhydrat* sind schwierig zu erhalten. Aus ihnen scheiden sich sowohl durch Concentriren im Vacuum als durch Abkühlung (dem Anscheine nach) rhomboedrische Krystalle von der Formel $K_2H_2S_2 + H_2O$ aus, welche ihr Krystallwasser erst zwischen 175° und 200° C. entlassen und dann in höherer Temperatur zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit schmelzen; sie sind sehr hygroscopisch. 10. Die ausgezeichnetste unter den auf *nassem* Wege darstellbaren, höheren Polysulfiden der Alkalimetalle ist, ganz ähnlich wie bei den Metallen der alkalischen Erden, das *Tetrasulfid.* 11. Das *Tetrasulfid des Kaliums* vermag sich in zwei bestimmten Verhältnissen mit Wasser zu verbinden. Mit 2 Aequivalenten verbunden krystallisirt es im Vacuum aus seinen concentrirten Lösungen und stellt aus orangegelben Blättchen bestehende Krystallgruppen von grosser Zerfliesslichkeit dar. Mit 8 Aeq. wird es durch Alkohol von 90% Tr. nicht nur aus seinen Lösungen, son-

[1] Ausserdem scheint der Schwefelwasserstoff hier noch in anderer Weise störend einzuwirken.

dern auch aus denjenigen des Pentasulfids als ein bräunlich rothes Oel abgeschieden. Durch absoluten Alkohol wird demselben Wasser entzogen und dadurch der Entstehung prismatischer Krystalle Gelegenheit gegeben, welche höchst wahrscheinlich denselben Wassergehalt haben, wie die genannten Krystallgruppen. 12. Das *Tetrasulfid des Natriums* scheidet sich — schwierig — aus seinen wässrigen Lösungen in nierförmigen, krystallinischen Massen aus. Leichter wird es in Form von warzenartigen Gruppen von Krystallblättchen aus seinen bis zur Syrupsconsistenz eingeengten Lösungen durch Vermischen mit absolutem Alkohol erhalten. Die Krystalle enthalten 6 Aeq. Wasser, von denen 4 Aeq. bei 100°—120° ausgetrieben werden können, sind sehr zerfliesslich, lösen sich leicht in Wasser, weniger in absolutem Alkohol; aus der Lösung des letzteren werden sie durch Aether krystallinisch abgeschieden. 13. Alle krystallisirten Tetrasulfide (auch diejenigen der Erdalkalimetalle) zeichnen sich durch ihr *Verhalten bei erhöhter Temperatur* aus, indem sich dann das Polysulfid mit einem Theil des Wassers zersetzt, unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Hyposulfit oder Sulfit und Abgabe von freiem Schwefel; in stärkerer Hitze wird das Hyposulfit oder Sulfit wiederum zersetzt, weshalb in den geglühten Producten dann Sulfat vorkommt. Die auf nassem Wege entstehenden, sogenannten Monosulfide der Alkalimetalle entbinden dagegen in höherer Temperatur keinen Schwefelwasserstoff. 14. Es kann nicht zweifelhaft sein, dass auch die auf rein nassem Wege — d. i. in wässriger Lösung — darstellbare, *höchste Schweflungsstufe Pentasulfid* ist. Dasselbe ganz rein zu erhalten ist jedoch schwierig, weil das zum Behuf vollkommener Sättigung mit Schwefel erforderliche Kochen — wie früher schon beobachtet war — Veranlassung zur Zersetzung des Pentasulfids mit Wasser giebt unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Hyposulfit. Uebrigens scheint eine vollkommene Sättigung auch in der Kälte erreicht werden zu können, jedoch erst nach längerer Zeit. 15. Das fünfte Aequivalent Schwefel ist im Pentasulfid in loserer Verbindung, als die übrigen vier, da aus Pentasulfid enthaltenden Lösungen durch Alkohol nicht dieses, sondern Tetrasulfid abgeschieden wird; der dabei in Freiheit gesetzte Schwefel verbindet sich mit unzersetztem Pentasulfid, damit eine höhere, in Alkohol lösliche Schweflungsstufe bildend. 16. Ob in den orangegelben, trauben- oder nierförmigen Gebilden mit faseriger Struktur, welche sich im Vacuum aus einer Lösung von Pentasulfid abscheiden, das letztere als bestimmte, chemische Verbindung anzunehmen ist, oder ob dieselben nicht vielmehr als ein Gemenge von (mit 6 Aeq. Wasser) krystallisirtem Tetrasulfid mit einem Aeq. Schwefel anzusehen sind, bleibt zweifelhaft.

Ueber einige neue durch Capillarwirkungen hervorgerufene chemische Reactionen.

Von Becquerel.

(Compt. rend. 64, 919.)

Die gespaltenen Röhren, deren sich der Verf. zu diesen Versuchen bediente, wurden auf folgende Weise dargestellt: Auf der Oberfläche der Röhren wurden eine oder zwei Längslinien mit einem Diamant gezogen und dann diese an irgend einer Stelle mit einem zum Weissglühen erhitzten Stückchen Glas berührt. Der Spalt bildet sich dann sogleich und man muss die Röhre sofort wieder zurückziehen, damit er nicht zu weit werde. Füllt man eine solche, an einem Ende verschlossene Röhre mit einer ziemlich concentrirten Lösung von salpetersaurem Kupfer und setzt sie in eine Proberöhre, die mit conc. Einfach-Schwefelnatriumlösung gefüllt ist, so dass das äussere und innere Niveau gleich hoch sind, so bildet sich kein Schwefelkupfer, sondern man bemerkt nach kurzer Zeil in den Spalten einen stark glänzenden Absatz von metallischem Kupfer, der krystallinisches Aussehen hat, sich allmälig vermehrt, den Spalt weiter macht und zuletzt die Röhre sprengt. Man kann auf diese Weise kleine Kupferstäbchen erhalten. Aber nicht allein in den Spalten, sondern auch auf der inneren Oberfläche der Röhre bildet sich dieser krystallinische Absatz, während die äussere Oberfläche unverändert bleibt. Mit verdünnten Lösungen erhält man dasselbe Resultat, aber weniger rasch. Offenbar tritt bei diesem Versuch die Kupferlösung nicht aus der Röhre aus und die Schwefelnatriumlösung nicht in dieselbe ein, die Einwirkung findet anfänglich in dem ausserordentlich engen Spalt, dann auf der inneren Wand der Röhre statt, welche die Kupferlösung enthält. Den Kupferniederschlag erhält man ebenfalls bei Anwendung von schwefelsaurem, Chlor- oder essigsaurem Kupfer aber in geringerer Quantität. Bei dem schwefelsaurem Salz zeigen sich zuweilen merkwürdige Erscheinungen, die von der Grösse des Spaltes abhängen. Die Schwefelnatriumlösung dringt allmälig in die Röhre ein und hier bildet sich bald an der Oberfläche ein metallisch aussehendes, das Farbenspiel dünner Blättchen zeigendes Schwefelkupfer, bald breitet sich das Sulfür strahlig in der Kupferlösung aus und erzeugt hier zahlreiche krystallinisch aussehende Stalactiten von Schwefelkupfer, während man in den Spalten Dendriten von metallischem Kupfer wahrnimmt. Mit einer concentrirten Chlorkupferlösung treten oft ähnliche Erscheinungen nur viel langsamer auf, bisweilen sind sie aber ganz anders. Es bildet sich in diesen Fällen auf der inneren Wand der gespaltenen Röhre ein weisser, bis jetzt nicht analysirter kupferhaltiger Niederschlag, der allmälig zersetzt wird und metallisches Kupfer liefert, welches die innere Wand überzieht. Die Reduction erfolgt von dem Spalt aus. Um zu sehen, ob das Schwefelnatrium nur als Desoxydationsmittel wirkt, wurde es durch Oxalsäure und darauf durch Eisenvitriol ersetzt, aber in beiden Fällen trat

keine Reduction ein. Bei Anwendung von Oxalsäure trat die Lösung von salpetersaurem Kupfer in die äussere Proberöhre. Bei Anwendung einer wenig verdünnten Kalilösung fand keine Reduction statt, wodurch bewiesen ist, dass das Kali oder Natron des Glases keine Rolle bei diesen Erscheinungen spielt. Als in die Proberöhre Wasser und in die gespaltene Röhre salpetersaures Kupfer gebracht wurde, zersetzte sich das Kupfersalz in basisches Salz oder Kupferoxyd und in Salpetersäure. Die Persulfüre der Alkalimetalle wirken wie die Monosulfüre aber weniger glatt und während der Einwirkung entwickeln sich Gase.

Als eine gesättigte Lösung von salpetersaurem Silber in die gespaltene Röhre gebracht wurde, schied sich eine grosse Menge von krystallinisch aussehendem Schwefelsilber äusserlich und im Spalt ab, darauf bedeckte sich die innere Wand der Röhre mit stark glänzendem metallischen Silber in Blättern und zugleich bildeten sich sehr zarte, glänzende Fasern von metallischem Silber, die von Zeit zu Zeit auf den Boden der Röhre niederfielen.

Lösungen von Zink und Blei scheinen der Zersetzung sehr lange Zeit zu widerstehen. Eine Platinlösung hat bis jetzt kein befriedigendes Resultat ergeben. Die Lösung des salzsauren Zinnchlorürs wird unter Abscheidung von Zinn in den Spalten zersetzt. Chlornickel scheint nicht zersetzt zu werden.

Der Verf. lässt es unentschieden, ob die Natur der Gefässe von Einfluss auf die Erscheinungen ist. Als salpetersaures Kupfer in einer porösen Thonzelle in eine Lösung von Schwefelnatrium gebracht wurde, bildete sich auch im Innern der Thonzellen nur schwarzes Schwefelkupfer, aber kein metallisches Kupfer. Es ist indess möglich, dass die Zwischenräume in der Thonzelle keine zu diesen Erscheinungen hinreichende Capillarität besitzen.

Ueber die Bildung von Dijodaceton.

Von Maxwell Simpson.

(Laboratory May 4, 1867, 79.)

Bei der Einwirkung von Chlorjod auf Aceton entsteht ein Dijodaceton nach der Gleichung $C_3H_6O + 2ClJ = C_3H_4J_2O + 2HCl$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird ein Gemisch von reinem Aceton mit einer schwachen Lösung von Chlorjod in Wasser in einem Glasballon mit langem Halse gelinde erwärmt. Sobald die Temperatur des Gemisches 70° erreicht hat, tritt eine heftige Reaction ein und es scheidet sich ein dunkelgefärbtes Oel ab, welches nach Beendigung der Einwirkung erst mit Wasser und dann, zur Entfernung von freiem Jod, mit sehr verdünnter Kalilauge und darauf wieder mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird. Die Analyse ergab die Formel $C_3H_4J_2O$. Das Dijodaceton ist, frisch bereitet, ein

gelbes Oel, welches sich aber bald durch Freiwerden von Jod roth färbt. Es ist schwerer als Wasser, besitzt einen beissenden Geschmack, bewirkt auf der Haut eine Brandwunde und greift, wie das Acroleïn die Augen stark an. Es kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Beim Erhitzen mit 2 Mol. Cyansilber entsteht als Hauptproduct Acroleïn. Ein Dicyanaceton konnte auf diese Weise nicht erhalten werden. Mit den Sauerstoffsalzen des Silbers liefert es ebenfalls Acroleïn, daneben entsteht etwas Acrylsäure.

Ueber das Thionessal.

Von Dr. M. Fleischer.

Bei der Destillation des Benzylsulfürs, Benzylbisulfürs, Sulfobenzols und Schwefelbenzens treten dieselben Producte auf, nämlich Schwefelwasserstoff, Toluol, Benzylsulfhydrat, Toluylen, Tolallylsulfür und Thionessal; dagegen kein Schwefelkohlenstoff, welchen Laurent beobachtet zu haben glaubte. Die Formel des Thionessals ist $C_{28}H_{20}S$ und nicht, wie Laurent und Märker angeben, $C_{26}H_{18}S$. *Brom* verwandelt das mit Wasser übergossene Thionessal in $C_{28}H_{17}Br_3S$, das aus hochsiedendem Petroleum in mikroskopischen, bei 265°—270° schmelzenden Krystallen anschiesst. Diese Verbindung wieder mit Brom behandelt, giebt $C_{28}H_{16}Br_4S$.

Chlorsaures Kalium und Salzsäure oxydiren allen Schwefel des Thionessals zu Schwefelsäure und es entsteht $C_{14}H_{10}O$, welches in kurzen, glänzenden, concentrisch vereinigten Nadeln krystallisirt und bei 214° schmilzt.

Phosphorchlorid bildet C_7H_5Cl (od. xC_7H_5Cl), seideglänzende, bei etwa 130° schmelzende Nadeln.

Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein und bildet zuerst eine amorphe Nitroverbindung $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$, die dann in eine schwefelfreie Nitroverbindung, wahrscheinlich $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$, und zuletzt in Nitrodracylsäure übergeht.

Rauchende Schwefelsäure und erwärmte englische Schwefelsäure lösen das Thionessal unter Entwickelung von schwefliger Säure und Bildung einer zerfliesslichen, aus Weingeist in weissen Blättchen oder Nadeln krystallisirenden Säure $C_7H_6SO_4$, deren Baryumsalz $(C_7H_5SO_4)_2\overset{''}{Ba}, 4H_2O$ zusammengesetzt ist.

Beim Erhitzen mit *Natronkalk* scheint das Thionessal in Tolallylsulfür, $C_{14}H_{10}S$, verwandelt zu werden.

Greifswald, den 5. Juni 1867.

Ueber die Darstellung von Quecksilbernaphtyl.

Von Robert Otto.

Gemeinschaftlich mit Herrn stud. Mörries mit der Untersuchung einiger Derivate des Naphtalins (Naphtylschweflige Säure, Bromnaphtylschweflige Säure u. a. m.) beschäftigt, liess ich zur Darstellung eines Dinaphtyls, da nach einer (diese Zeitschr. N. F. 1, 4) befindlichen Angabe von A. Wahlforss Natrium auf Monobromnaphtalin in der Wärme sehr heftig einwirken soll, auf Monobromnaphtalin, welches mit dem mehrfachen Volumen zwischen 120 und 140° siedenden Benzols verdünnt war, *Natriumamalgam* einwirken. Die Reaktion verlief jedoch nicht in erwarteter Weise; es wurde allerdings das Brom vollständig von dem Natrium fortgenommen, aber an die Stelle desselben trat Quecksilber und es entstand so Quecksilbernaphtyl nach folgender Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\Br\end{matrix}\right\} + Na_2\overset{''}{Hg} = \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}\overset{''}{Hg} + 2NaBr.$$ [1]

Die Bildung desselben ist der des Zinkäthyls aus Zinknatrium und Jodäthyl vollständig analog. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass man aus dem Bromnaphtalin durch Anwendung von Legirungen des Natriums mit anderen Metallen z. B. mit Zink, Zinknaphtyl u. s. w. erhalten wird.

Da sich nach dieser Methode mit der grössten Leichtigkeit beliebige Mengen von Quecksilbernaphthyl darstellen lassen, so habe ich dasselbe zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung gemacht. Es bildet kleine farblose und geruchlose, an der Luft nicht zersetzt werdende, leicht in heissem Benzol (Siedep. 120°—140°), wenig in heissem Alkohol, gar nicht in Wasser löslichen Nadeln. Sie schmelzen bei 248° (unc.)

Beim Glühen mit Kalk wird das Quecksilbernaphtyl zerlegt; aber es entsteht nicht, wie ich vermuthet hatte, nach Gleichun g

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}Hg = Hg + \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}$$

Dinaphtyl, sondern vorwiegend Naphtalin; nebenbei aber auch eine kleine Menge eines anderen in Alkohol viel leichter löslichen und schwerer flüchtigen Kohlenwasserstoffs. Mit Jod vereinigt sich das Quecksilbernaphtyl direkt zu Dijodquecksilbernaphtyl $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}HgJd_2$, einer aus heissem Alkohol in sehr schönen atlasglänzenden Nadeln krystallisirenden Verbindung. Brom im Ueberschusse zugesetzt, scheint das Queksilbernaphtyl in Bromnaphtalin und Bromquecksilber zu zerlegen

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}\overset{''}{Hg} + 4Br = 2\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\Br\end{matrix}\right\} + \overset{''}{Hg}Br_2.$$

1) C = 12; O = 16.

Ich hoffe, bald ausführlichere Mittheilungen über das Quecksilbernaphtyl machen zu können.

Es mag schliesslich erwähnt werden, dass das Sulfonaphtalinchlorür durch Natrium-Amalgam in alkalischer Lösung augenblicklich in schweflige Säure und Naphtalin zerfällt

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7SO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + 2H = SO_2 + HCl + C_{10}H_8.$$

Sulfobenzolchlorür, Sulfotoluolchlorür liefern bei der gleichen Behandlung mit Natriumamalgam sulfobenzol-, resp. toluolsaures Salz. Mit Zink und Schwefelsäure giebt das Sulfonaphtalinchlorür bekanntlich Naphtylsulfhydrat, das Sulfobenzolchlorür und Sulfotoluolchlorür die analogen Sulfhydrate.

Greifswald, am 4. Juni 1867.

Ueber das Benzylbromür. Von Ch. Lauth und Ed. Grimaux. — Das Benzylbromür entsteht, wenn man die Dämpfe von Toluol und Brom zusammentreten lässt[1]). Bei der Destillation des Productes geht zuerst unveränderter Kohlenwasserstoff, dann die Hauptmenge zwischen 195 und 205° über. Die zwischen 200 und 204° aufgefangenen Portionen sind Benzylbromür. Beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kalium liefern sie Bromkalium und essigsaures Benzyl. Die Reaction tritt sofort ein und verläuft rascher als beim Benzylchlorür. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Bittermandelöl. Es bildet sich bei dieser Reaction neben dem Benzylbromür kein Monobromtoluol und auch bei der Darstellung des Benzylchlorürs haben die Verf. die gleichzeitige Bildung von Monochlortoluol nicht beobachten können. Die Verf. wollen die Einwirkung von Chlor in der Hitze auf Xylol und Cumol näher studiren, um die entsprechenden Alkohole darzustellen.[2]) (Bull. soc. chim. 7, 108.)

Ueber künstliches Kupferoxychlorürhydrat (Atacamit). Von H. Debray. — Das Kupferoxychlorürhydrat CuCl + 3(CuOHO) lässt sich auf zwei Weisen als ein grünes Krystallpulver erhalten. Man erhitzt das unlösliche dreibasisch salpetersaure Kupfer mit einer concentrirten Kochsalzlösung auf etwa 200°. Die Umwandlung erfolgt in einigen Stunden. Das basisch salpetersaure Salz scheint allein hierzu geeignet zu sein, andere basische Salze, wie das basisch kohlensaure, schwefelsaure (Brochantit) oder phosphorsaure (Libethenit) gehen nicht in das Oxychlorür über. Das basisch kohlensaure Salz schwärzt sich unter Zersetzung, die beiden anderen Salze erleiden bei 7—8 stündigem Erhitzen mit dem Kochsalz auf 200° keine Veränderung. — 2. Man erhitzt das schwefelsaure Kupfer-Ammoniak mit überschüssiger concentrirter Kochsalzlösung auf 100°. Das Ammoniak wird ausgetrieben und es scheidet sich ein leicht auszuwaschendes Krystallpulver ab. Die Lösung entfärbt sich vollständig und giebt mit Schwefelwasserstoff nur noch eine schwache Färbung, aber keinen Niederschlag. Es ist bemerkenswerth, dass diese Reaction nur bei Gegenwart von Chlornatrium oder Chlorkalium, aber nicht bei Gegenwart von Salmiak erfolgt. (Bull. soc. chim. 7, 104).

---

1) Vergl. Kekulé, Lehrbuch 2, 563; Beilstein, diese Zeitschr. N. F. 3, 281. F.

2) Vergl. übrigens Vollrath, diese Zeitschr. N. F. 2, 488. F.

Ueber die Synthese des Toluols und die Bildung der verschiedenen im Steinkohlentheer enthaltenen Producte. Von Berthelot. — Da das Toluol bei der Einwirkung von freiem Sumpfgas auf Benzol bei Glühhitze nicht entsteht (s. diese Zeitschr. N. F. 3, 37), so versuchte der Verf. die Einwirkung beider Körper im status nascendi auf einander. Zu dem Zwecke wurde ein inniges Gemisch von 2 Thln. essigsaurem Natron und 1 Thl. benzoësaurem Natron der Destillation unterworfen. Es entstand eine ziemlich ansehnliche Quantität von Toluol und eine kleine Menge höher siedender, wahrscheinlich homologer Kohlenwasserstoffe. Zum Nachweis des Toluols wurde das braune Destillat zuerst mit dem 8—10fachen Volumen alkalischen Wassers geschüttelt, dann durch fractionirte Destillation der zwischen 100 und 120° und der zwischen 120 und 150° übergehende Theil besonders aufgefangen. Jedes dieser beiden Producte wurde darauf mit dem gleichen Volumen Schwefelsäuremonohydrat geschüttelt, 2 Tage damit stehen gelassen, und dann die unangegriffen gebliebenen Kohlenwasserstoffe nochmals destillirt. So wurde eine beträchtliche Menge constant bei 110° siedenden Toluols und eine kleine Menge der höher siedenden Kohlenwasserstoffe erhalten. — Das so dargestellte Toluol lieferte beim Behandeln mit Chromsäure Benzoësäure, während die höher siedenden Portionen in eine Säure übergingen, die Terephtalsäure zu sein schien. — Auf ähnliche Weise, durch Einwirkung von nascirendem Sumpfgas auf nascirendes Benzol entstehen augenscheinlich die im Steinkohlentheer enthaltenen Homologen des Benzols. — Auf die mögliche Art der Entstehung des Phenols will der Verf. später zurückkommen und er erwähnt jetzt nur, dass bei der directen Einwirkung von Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd oder Essigsäure auf das Benzol keine Bildung von Phenol in nachweisbarer Menge stattfindet. Das Anilin dagegen entsteht direct durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzol. Leitet man beide Körper durch eine glühende Röhre, so bildet sich sowohl bei dunkler, wie bei starker Rothgluht Anilin, jedoch nur in geringer Menge. Der grösste Theil des Benzols wird so zersetzt, als ob kein Ammoniak vorhanden wäre. (Bull. soc. chim. 7, 113).

Beschränkte Oxydation: Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs. Von E. Th. Chapman[1]). — Die Bestimmung des Sauerstoffs kann durch Wägen des gebildeten Chromoxyds geschehen, aber diese Methode ist nicht sehr genau, weil das Chromoxyd, welches in diesen Fällen durch Kali oder Natron und nicht durch Ammoniak gefällt werden muss, sich ausserordentlich schwer auswaschen lässt und weil andererseits das Atomgewicht des Chroms nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmt ist. Der Verf. zieht es deshalb vor, die Quantität der nach Beendigung der Oxydation noch vorhandenen Chromsäure zu bestimmen und diese von der ganzen Menge, die angewandt wurde, abzuziehen. Diese Bestimmung geschieht mit Hülfe von Oxalsäure. Zuerst wird der Gehalt der Chromsäurelösung durch Behandlung einer abgewogenen Menge derselben mit überschüssiger Oxalsäure und Auffangen und Wägen der gebildeten Kohlensäure bestimmt. Dann wird eine abgewogene Menge der organischen Substanz mit einer abgewogenen, überschüssigen Menge der Chromsäurelösung behandelt und nach Beendigung der Oxydation der Gehalt der Flüssigkeit an Chromsäure auf dieselbe Weise, wie vorher, bestimmt. Der Verf. zeigt durch Versuche, wie genau diese Methode ist. Beim Buttersäureäther betrug die Menge des verbrauchten Sauerstoffs 27,71 Proc., während die theoretische Menge, unter der Voraussetzung, dass nur Essigsäure und Buttersäure entstehen, 27,58 Proc. beträgt. Beim Propion wurden 55,901 Proc. Sauerstoff verbraucht. Die Zersetzungsgleichung:

$$C_5H_{10}O + O_3 = C_3H_6O_2 + C_2H_4O_2$$

---

1) Fortsetzung der früheren Versuche des Verf.'s, s. diese Zeitschr. N. F. 3, 113 und 308. F.

verlangt 55,81 Proc. Bei der Diäthoxalsäure wurde die Menge des verbrauchten Sauerstoffs = 48,66 Proc. gefunden. Die nach der Gleichung

$$C_6H_{12}O_3 + O_4 = CO_2 + H_2O + C_3H_6O_2 + C_2H_4O_2$$

berechnete beträgt 48,48 Proc.

Der Verf. macht darauf aufmerksam, wie wichtig diese Methode zum Nachweis der Reinheit einer Verbindung und zur Bestimmung der etwa darin enthaltenen Verunreinigungen ist, indem man, wenn die Natur dieser Verunreinigungen bekannt ist, aus der Menge des verbrauchten Sauerstoffs die Quantität derselben durch Rechnung finden kann. In einem auf die gewöhnliche Weise dargestellten Essigäther wurden auf diese Weise 8,33 Proc. Alkohol und 1,64 Proc. Wasser nachgewiesen. Ebenso kann mit Hülfe dieser Methode mit Leichtigkeit der Gehalt des Weingeistes an absoluten Alkohol bestimmt werden. (Chem. Soc. J. 5, 227.)

Ueber den weichen Schwefel. Von Fausto Sestini. — Der Verf. hat die Versuche von Müller (diese Zeitschr. N. F. 2, 268) über den weichen Schwefel wiederholt und die Angaben von ihm bestätigt gefunden, jedoch glaubt der Verf., dass kein Grund vorhanden sei, diesen Schwefel als eine neue allotropische Modification zu betrachten. Der einzige wesentliche Unterschied von dem gewöhnlichen weichen Schwefel ist das niedrigere spec. Gewicht, aber unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt sich, dass der Schwefel von Müller aus einer Menge kleiner sphärischer Kugeln von ungefähr 0,02 Mm. Durchmesser besteht und es ist deshalb leicht erklärlich, dass er ein etwas geringeres spec. Gewicht hat, als der gewöhnliche weiche Schwefel, der homogen und ohne Zwischenräume in seiner Masse ist. (Bull. soc. chim. 7, 195.)

Notiz über die Absorption der Kohlensäure durch einige Oxyde. Von J. Kolb. — Der Verf. hat gefunden, dass ebenso wie der wasserfreie Aetzkalk auch wasserfreies Kali, Natron, Magnesia und Baryt in einem Strom trockner Kohlensäure an Gewicht durchaus nicht zunehmen. Trocknes Kalkhydrat (bei 120° getrocknet) blieb ebenfalls bei monatelanger Berührung mit trockner Kohlensäure ganz unverändert und nahm nicht an Gewicht zu. Die Monohydrate von Magnesia und Baryt verhalten sich genau ebenso, ja selbst frisch geschmolzenes und auf eine grosse Oberfläche in dünner Schicht ausgegossenes Kali- und Natronhydrat waren gegen trockne Kohlensäure ganz indifferent. Dagegen absorbiren alle diese Körper die Kohlensäure, wenn man diese vorher mit Feuchtigkeit gesättigt hat, die alkalischen Erden freilich nur langsam. Lässt man aber feuchte Kohlensäure auf die mit Wasser zum Brei angerührten Hydrate wirken, so erfolgt die Absorption rasch. Der Verf. glaubt, dass das Wasser bei diesen Erscheinungen nicht mechanisch, sondern als Lösungsmittel wirkt und dass die Kohlensäure sich nur mit den in der Lösung befindlichen Basen verbindet. — Alle diese Erscheinungen sind indess nur bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet und es ist möglich, dass sie in der Hitze sich ganz anders gestalten werden. (Compt. rend 64, 861.)

Ueber die Quantität von Kohlensäure in der Seeluft und in der Luft im tropischen Brasilien während der Regenzeit. Von T. E. Thorpe. — Mittelst der Pettenkofer'schen Methode zur Bestimmung der Kohlensäure hat der Verf. durch zahlreiche Versuche gefunden, dass die Luft über dem Irischen Meer in 10000 Vol. durchschnittlich 3,082 Vol. Kohlensäure (in 26 Versuchen schwankte das Resultat zwischen 2,66 und 3, 32 Vol.), die Luft über dem atlantischen Ocean durchschnittlich 2,953 Vol. Kohlensäure (in 51 an verschiedenen Tagen und Orten ausgeführten Versuchen schwankten die Resultate zwischen 2,66 und 3,36 Vol.) enthält. — In Para, im tropischen Brasilien, wurden während der Regenzeit in den Monaten April und

Mai in 10000 Vol. Luft durchschnittlich 3,28 Vol. Kohlensäure (die Resultate von 31 an 18 Tagen ausgeführten Versuchen schwankten zwischen 3,07 und 3,49 Vol.) gefunden. (Chem. Soc. J. 5, 189 u. 199.)

Darstellung des Nicotins. Von R. Pribram. — 3 Pfd. Tabacksblätter in feiner Speciesform werden mit 10 Pfd. Wasser, welchen vorher 3 Loth concentrirte Schwefelsäure zugemischt sind, in der zinnernen Destillirblase des Beindorff'chen Dampfapparates 24 Stunden heiss digerirt, der Brei durch einen Spitzbeutel filtrirt und scharf ausgepresst. Dem Filtrate fügt man, um dass Zusammenbacken des Rückstandes zu vermeiden, $^1/_4$ Pfd. Holzkohlenpulver hinzu, verdampft im Wasserbade zur Pillenconsistenz, lässt die Masse auf einem Siebe ausgebreitet, dann vollends in gelinder Wärme trocknen, zerreibt sie und digerirt sie einen Tag lang mit dem 3fachen Gewicht 90proc. Alkohols in der Wärme. Hierauf lässt man noch einen Tag kalt stehen, filtrirt, wäscht mit Alkohol, destillirt den Alkohol ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. Es entsteht eine braungelbe wässrige Lösung und ein braunschwarzer Harzkuchen. Die wässrige Lösung, welche alles Nicotin, aber daneben noch Ammoniak enthält, wird mit überschüssigem Kalihydrat destillirt, das farblose Destillat mit Schwefelsäure gesättigt, auf dem Wasserbade ganz eingetrocknet und das Nicotinsalz mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird aus diesem Salz mit Kalihydrat die Base frei gemacht und durch Schütteln mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten an der Luft das Nicotin.

(Wittstein's Vierteljahresschr. 16, 185.)

Ueber die gechlorten Derivate des Xylols. Von Ch. Lauth und E. Grimaux. — 1. *Monochlorxylol* C_8H_9Cl[1]) wurde durch mehrstündiges Einleiten von Chlor in Xyloldampf dargestellt und durch fractionirte Destillation gereinigt. Es siedet zwischen 190—195°, die grösste Menge geht bei 192° über. Es ist flüssig, farblos, greift die Augen stark an, fällt schon in der Kälte salpetersaures Silber und giebt beim Erhitzen mit essigsaurem Silber flüssiges essigsaures Tolyl. Wird es eine Stunde mit einem halben Molecül salpetersauren Blei's und dem 6—7 fachen Gewicht Wasser erhitzt, so verwandelt es sich in eine nach Bittermandelöl und Zimmtöl riechende Flüssigkeit, die sich mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet und nach der Reinigung bei 200° siedet. Es ist dieses offenbar das Aldehyd der Toluylsäure, dessen Siedepunct nach Cannizzaro bei 202° liegt.

2. *Dichlorxylol* $C_8H_8Cl_2$. Die zwischen 230—260° siedenden Theile des rohen Chlorxylols scheiden beim Erkalten eine feste Substanz ab, welche man rein erhält, wenn man die zwischen 230—240° und zwischen 240—250° aufgefangenen Destillate in einer Kältemischung erstarren lässt, die Krystalle abpresst und aus Aether krystallisirt. Die Analyse ergab die Formel $C_8H_8Cl_2$. Das Dichlorxylol krystallisirt aus Alkohol in Blättchen oder rhombischen Tafeln, aus einer grossen Menge Aether oder einem Gemisch von Alkohol und Aether bei sehr langsamem Erkalten in prachtvollen, durchsichtigen ziemlich grossen Krystallen. Es schmilzt bei 100° und siedet bei 240—250° unter Zersetzung. Der Verf. hatte keine genügende Menge dieses Körpers, um durch Reactionen entscheiden zu können, welche von den verschiedenen isomeren Modificationen des zweifach gechlorten Xylols diese Verbindung ist.[2])

(Bull. soc. chim. 7, 233.)

---

1) Diese Verbindung ist bereits von Vollrath dargestellt und unter dem Namen *Chlortolyl* beschrieben (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 489). F.

2) Sie ist jedenfalls verschieden von Hollemann's bei 222° ohne Zersetzung siedendem Dichlorxylol $C_6H_2Cl_2\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$ (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 554). F.

Ueber den Pseudo-Hexylharnstoff. Von J. J. Chydenius. — Zur Darstellung dieser Verbindung wird das aus Mannit erhaltene Pseudohexyljodür mit cyansaurem Silber gemischt und auf 50—60° erhitzt. Es tritt eine heftige Reaction auf und es destillirt eine sehr unangenehm riechende, die Augen stark angreifende Flüssigkeit über, die sich mit überschüssigem wässrigen Ammoniak sofort in eine feste Masse verwandelt. Man filtrirt und krystallisirt mehrmals aus Wasser um. Der Pseudo-Hexylharnstoff bildet feine, weisse, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die bei 127° schmelzen und gegen 220° unter theilweiser Zersetzung sieden. Die Analyse ergab die Formel $N_2\left\{\begin{matrix}C\Theta \\ (C_6H_{12},H)H \\ H_2\end{matrix}\right.$. Beim Erhitzen mit einer sehr concentrirten Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren tritt erst bei 230—250° Zersetzung ein. Es entwickelt sich Ammoniak und man erhält eine ölige Flüssigkeit, welche wahrscheinlich Isohexylamin ist.

Der Pseudo-Hexylharnstoff ist sehr verschieden von dem Hexyl-(Caproyl-)Harnstoff von Pelouze und Cahours, der in weissen Schuppen krystallisirt und sich schon zersetzt, wenn man ihn mit mässig concentrirter Kalilauge zum Sieden erhitzt. (Compt. rend. 64, 975.)

Ueber die Verbindungen des Platin- und Goldchlorids. Von R. Weber. — Man hat beobachtet (Rogers u. Boyé. Journ. f. pr. Chem. 26, 150), dass sich beim Auflösen von Platin in Königswasser zuweilen eine gelbe Verbindung bildet. Der Verf. hat diese Verbindung aus einer nicht stark sauren Platinchloridlösung mit rauchender Salpetersäure gefällt. Darauf die über dem entstandenen gelben Niederschlag stehende Flüssigkeit abgehoben und den Niederschlag auf einen mit Asbest verstopften Trichter gesammelt und auf einem Ziegelstein über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbindung bildet getrocknet ein gelbbraunes Pulver, das an der Luft zerfliesst und sich leicht in Wasser unter Stickoxydgasentwicklung löst. Die Verbindung zur Analyse geglüht, hinterlässt Platin und aus den entweichenden Dämpfen kann das Chlor in Ammoniak aufgefangen und bestimmt werden und der Stickstoff nach dem Leiten über glühendes Kupfer gemessen werden. Aus den so gefundenen Zahlen berechnet der Verf. die Formel $PtCl_2 + NO_2Cl + HO$. Die Verbindung, mit Kalilauge behandelt, entwickelt kein Stickoxyd, aber die abfiltrirte Lösung scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung reichlich Jod ab.

Der Verf. hat ferner Platinchloridkrystalle analysirt, die er durch wiederholtes Erhitzen von Platinchlorid mit Salzsäure, um die Salpetersäure zu vertreiben, und Verdunstung der salzsauren Lösung neben Kalk und Schwefelsäure erhalten hatte. Er erhielt die Formel: $PtCl_2 + ClH + 6HO$. Das Platinnatriumdoppelsalz ist nach Marignac: $PtCl_2 + NaCl + 6HO$. Die dem salzsauren Platinchloridhydrat entsprechend dargestellte Goldverbindung zeigte die folgende Zusammensetzung: $AuCl_3 + HCl + 6HO$.

Chlormagnesium nimmt keine Salzsäure beim Krystallisiren auf. (Akad. z. Berlin 1867, 77.)

Ueber die Einwirkung von Brom und Jod auf phosphorige Säure. Von G. Gustavson. — Während Ordinaire (diese Zeitschr., N. F. 3, 222) angiebt, dass 2 Mol. Brom und 1 Mol. phosphorige Säure gebromte phosphorige Säure zu geben scheinen, beobachtete der Verf., dass 1 Mol. Brom (Br_2) und 1 Mol. phosphoriger Säure ($PH_3\Theta_3$) bei 100° und darunter in einem verschlossenen Rohr nach folgender Gleichung zerfallen: $PH_3\Theta_3 + Br_2 = 2HBr + \underbrace{PH\Theta_3}_{\text{Metaphosphorsäure}}$. Werden auf 4 Mol. phosphoriger Säure 3 Mol. Br angewandt, so tritt folgende Zersetzung ein: $4PH_3\Theta_3 + 3Br_2 = 3PH_3\Theta_4 + 3HBr + PBr_3$. Beim Schütteln des Rohrs vereinigt sich die Schicht der Bromwasserstoffsäure und des Bromphosphors.

Bei der Einwirkung von Jod auf phosphorige Säure lässt sich nie mit Bestimmtheit Dreifachjodphosphor und Metaphosphorsäure nachweisen. Wird auf 2 Mol. phosphorige Säure mehr als 1 Mol. J angewendet, so bleibt nach 4—5 stündiger Erwärmung auf 100° Jod frei. Wendet man nur die Hälfte Jod an, so entsteht: Jodphosphonium (PH_4J) in graugelben Krystallen, röthliche Krystalle von PS_2, HJ und Phosphorsäure. $8PH_3\Theta_3 + 5J = 6PH_3\Theta_4 + 2HJ + PH_4J + PJ_2$. (Akad. z. Petersburg. 11, 299 [1866].)

Ueber die Dichtigkeit des Ozons. Von J. L. Soret. — Der Verf., welcher früher (diese Zeitschr. N. F. 1, 745) gefunden hat, dass die Dichte des Ozons anderthalb mal so gross ist, wie die des Sauerstoffs, hat jetzt versucht, dieses Resultat nach einer Methode zu controlliren, welche auf der ungleichen Diffusionsgeschwindigkeit verschieden dichter Gase beruht. Unter sonst gleichen Verhältnissen liess er das eine Mal ein bestimmtes Gemisch von Chlor und Sauerstoff, das andere Mal ein bestimmtes Gemisch von Ozon und Sauerstoff in ein darüber gestelltes Gefäss mit reinem Sauerstoff diffundiren. Es zeigte sich, dass die Diffusion des Ozons rascher stattfand, als die des Chlors. Auf jeden Cubiccentimeter Chlor, der ursprünglich in dem unteren Gefäss enthalten war, diffundirte in einem Zeitraume von 45 Minuten 0,227 Cc. in das obere Gefäss, auf jeden Cc. Ozon 0,271 Cc. in derselben Zeit. Das Verhältniss der beiden Quantitäten $\frac{0,227}{0,271} = 0,8382$ nähert sich sehr dem umgekehrten Verhältniss der Quadratwurzeln der Dichtigkeiten, wenn man annimmt, dass die Dichte des Ozons anderthalb mal so gross wie die des Sauerstoffs ist. Man hat dann $\frac{\sqrt{1,658}}{\sqrt{2,44}} = 0,8243$. Das gefundene Verhältniss nähert sich mehr der Einheit, als das theoretische, wie es der Fall sein muss. Man darf hieraus deshalb wohl schliessen, dass die Dichtigkeit des Ozons = 1,658, d. h. anderthalb mal so gross, wie die des Sauerstoffs ist. Auch andere in analoger Weise mit Kohlensäure ausgeführte Versuche bestätigen dieses. (Compt. rend. 64, 904.)

Ueber das krystallisirte Natriumhydrat. Von Em. Schöne. — Während für das krystallisirte Kaliumhydrat von Walter (Pogg. Ann. 39, 192) die Formel $K_2O + 5H_2O$ oder $K_2H_2O_2 + 4H_2O$ gefunden ist, scheint das krystallisirte Natriumhydrat nicht analysirt zu sein. Man findet bei Gmelin (Handb. 5. Aufl. 2, 70) nur die Angabe: „Das Natron schiesst nur bei starker Kälte aus seiner wässrigen Auflösung in farblosen, 4 seitigen, leicht schmelzbaren Tafeln an.“ Hierbei ist zunächst zu berichtigen, dass die Krystalle nicht nur bei starker Kälte, sondern aus heiss gesättigten Lösungen schon zwischen 40° und 50° C. anschiessen. Bei schneller Abkühlung wachsen sie in perlenschnurartigen Aggregationen an. Aus verdünnteren Lösungen und beim langsameren Erkalten erhält man grössere Krystalle, deren Grundform ein dem Anschein nach rhombisches Octaeder ist, mit welchem Domen und andere Flächen combinirt erscheinen. Sie sind sehr zerfliesslich, schmelzen aber, wenn sie auf einem porösen Stein im Exsiccator gut getrocknet sind, erst bei ungefähr 80° bis 90° C. Ihre Zusammensetzung ist: $Na_2O + 5H_2O$ oder $Na_2H_2O_2 + 4H_2O$.

Wir haben somit folgende, analoge Formeln für die betreffenden, krystallisirten Verbindungen:

$K_2O + 5H_2O$ oder $K_2H_2O_2 + 4H_2O$ (Walter),
$K_2S + 5H_2O$ „ $K_2H_2SO + 4H_2O$ (Schöne),
$Na_2O + 5H_2O$ „ $Na_2H_2O_2 + 4H_2O$ (Schöne),
$Na_2S + 5H_2O$ „ $Na_2H_2SO + 4H_2O$ [1]).

---

1) Finger (diese Zeitschr. N. F. 2, 668) leitete für die hier gemeinte Verbindung aus seinen Analysen die Formel $Na_2S + 6H_2O$ ab.

Die Krystalle verwittern, jedoch äusserst langsam, im Exsiccator, schneller im Vacuum, wobei sie, wie es scheint, 3 Aeq. Wasser entlassen. Bei 100° C. schmelzen sie zu einer klaren Flüssigkeit, welche, nachdem sie wenig Wasser entlassen hat, krystallinisch erstarrt und dann kein Wasser mehr abgiebt. Bei Erhöhung der Temperatur tritt wiederum Schmelzung und Wasserabgabe ein, um jedoch nach einiger Zeit aufzuhören u. s. f.; um eine fortdauernde Wasserverflüchtigung zu unterhalten, ist eine stetige Temperatursteigerung nöthig. Einer annähernden Bestimmung zufolge entlassen die Krystalle so bis etwa 275° C. 3 Aeq. Wasser.

(Dissert. Göttingen 1866/67.)

Ueber die Identität des Cholins und des Neurins. Von Dr. W. Dybkowsky. — Zur Darstellung der beiden Basen kürzte der Verf. die gewöhnlichen Methoden etwas ab. Um Cholin zu gewinnen, dampfte er Galle zur Trockne ein, löste den Rückstand in Alkohol und fällte diese Lösung mit Aether. Von der Flüssigkeit destillirte er den Aether und Alkohol ab und kochte den Rückstand mit Barytwasser. Nach etwa 12—24stündigem Sieden fällte er den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure aus, filtrirte ab und verdunstete die Lösung auf ein kleines Volum. Die Flüssigkeit wurde darauf durch Alkohol ausgefällt und von dem Niederschlage abfiltrirt. Dieser alkoholische, alkalisch reagirende Auszug gab bei der Neutralisirung mit Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag von Taurin, das besonders durch Zusatz von Aether schnell abgeschieden wurde. Die vom Taurin abfiltrirte Lösung gab mit Platinchlorid einen gelben flockigen Niederschlag von salzsaurem Cholin-Platinchlorid, das man durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Wasser in orangerothen dünnen Tafeln, stets mit einem in Octaëdern krystallisirenden Zersetzungsproduct gemischt, erhält. Zur Darstellung einer Neurin-Verbindung rieb der Verf. frisches Ochsenhirn durch ein Sieb, zog den Brei mit Wasser und Aether aus, destillirte den Aether ab, kochte den Rückstand mit Barytwasser und behandelte die Lösung nachher ganz wie oben bei dem Cholin angegeben wurde. Die Krystalle, welche der Verf. von salzsaurem Neurin-Platinchlorid erhielt, glichen vollständig denen der Cholin-Combination, und enthielten sie immer etwas mehr von dem oben erwähnten in Octaëdern krystallisirenden Zersetzungsproducte.

Zunächst suchte der Verf. nun die Formeln der beiden Platinsalze festzustellen und kam für beide zu der Zusammensetzung: $C_5H_{13}NO.HCl + PtCl_2$. Die Bestimmungen stimmten sehr gut mit den Analysen des Cholins von Strecker, dagegen die davon abweichenden Angaben von Liebreich und Baeyer über die Zusammensetzung des Neurins, hält der Verf. für unrichtig, diese Chemiker hätten, wie schon aus ihren Beschreibungen der Neurinverbindungen folge, keine reinen Substanzen analysirt. — Nach den Versuchen von Naumann krystallisiren die Neurin- und Cholin-Platinverbindung in rhombischen Krystallen von gleichen Winkeln; die Krystalle besitzen dasselbe Axenverhältniss, zeigen aber verschiedene Flächencombinationen. — Am Schluss seiner Abhandlung sucht der Verf. noch zu beweissen, dass das Cholin, ganz wie das Neurin, nicht präformirt im thierischen Organismus enthalten sei, sondern erst durch Behandlung von Protagon mit Barytwasser entstände. (J. pr. Chem. 100, 153.)

Darstellung von kohlensaurem Thalliumoxyd. Von G. Streit. — Der Verf. empfiehlt zur Darstellung von grösseren Mengen dieses Salzes eine verdünnte Lösung des Sulfates mit kohlensaurem Baryt zu kochen, bis die Lösung keine Schwefelsäure mehr enthält. Beim Verdampfen der Lösung erhält man das kohlensaure Salz in grossen glänzenden Nadeln.

(J. pr. Chem. 100, 191.)

Beiträge zur Kenntniss des Wolframs und seiner Verbindungen.[1])

Von Emil Zettnow.

(Pogg. Ann. 130, 240.)

Der Verf. beschreibt eine grosse Reihe wolframsaurer Salze, zum Theil neue, zum Theil aber auch schon früher bekannte, die er wiederum näher studirte. Von Kaliumsalzen stellte er drei dar. Die Verbindung $KO.WO_3$ bekam er, durch Zusammenschmelzen von je 1 Atom kohlensauren Kaliums und Wolframsäure. Die erst bei heller Rothgluht schmelzende Masse zerspringt beim Erkalten zu einem feinen weissen Mehl. — Durch Auflösen von Wolframsäure in einer kochenden verdünnten Lösung von einfach wolframsaurem Kalium und langsames Verdunsten der Flüssigkeit bekam der Verf. das von Scheibler (J. pr. Chem. 83, 298) schon früher beschriebene Salz $3KO.7WO_3 + 6$ aq. — Endlich erhielt er die Combination $3KO.7WO_3 + 8$ aq., als er zu einer Lösung des Natriumsalzes $3NaO.7WO_3 + 16$ aq. eine Lösung von Kalisalpeter im Ueberschuss zusetzte. — Natriumsalze beschreibt der Verf. zwei $NaO.WO_3 + 2$ aq. und $3NaO.7WO_3 + 16$ aq. — Von Ammoniumverbindungen untersuchte er nur die eine: $3NH_4O.7WO_3 + 6$ aq. — Barymsalze analysirte der Verf. drei. Zunächst bestätigt er die Beobachtungen von Geuther und Forsberg (Ann. Ch. Pharm. 120, 270) in Bezug auf das Salz $BaO.WO_3$. Ein neues wasserhaltiges Baryumsalz bekam er durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer Lösung des Natriumsalzes $3NaO.7WO_3 + 16$ aq., nachdem diese mit Essigsäure so lange gekocht war, bis sie mit Salzsäure keinen Niederschlag mehr gab. Das sich dabei in Form eines voluminösen Niederschlags abscheidende Salz hat die Zusammensetzung $2(BaO.WO_3) + 5$ aq. Setzt man zu der Lösung des eben erwähnten Natriumsalzes Phosphorsäure, bis Salzsäure keine Fällung mehr hervorbringt, dann Salzsäure bis zur stark sauren Reaction und endlich Chlorbaryum, so fällt ein weisser Niederschlag von der Zusammensetzung: $BaO.8WO_3 + 8$ aq. — Die Beobachtungen von Schultze, sowie von Geuther und Forsberg in Bezug auf die Combinationen der Wolframsäure mit Strontian, Mangan und Eisen bestätigt der Verf., von den 6 Verbindungen aber, welche Geuther und Forsberg erhielten durch Zusammenschmelzen von wolframsaurem Natrium, Kochsalz, Manganchlorür und Eisenchlorür in wechselnden Verhältnissen, konnte der Verf. nur eine bekommen von der Formel $MnO.WO_3 + 4(FeO.WO_3)$. Statt der übrigen erhielt er immer ein Salz von der Zusammensetzung $MnO.WO_3 + FeO.WO_3$. — Die früheren Angaben über Kobalt, Nickel, Zink und Cadmiumsalze der Wolframsäure bestätigt der Verf. — Durch Schmelzen von amorphem wolframsaurem Blei mit wolframsaurem Natrium erhielt er ein feines sandiges krystalli-

1) Vergl. diese Zeitschr. N. F. 3, 282.

nisches Pulver von wolframsaurem Blei. — Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. wolframsaurem Natrium mit 3 Th. Zinnchlorür und Ausziehen der Schmelze mit Wasser erhielt er ein braunes schimmerndes Pulver, wahrscheinlich wolframsaures Zinn(oxydul). — Schmilzt man 1 At. wasserfreien Kupfervitriol mit 1 At. wolframsaurem Natrium zusammen und zieht die Schmelze mit Wasser aus, so hinterbleibt ein braunrothes Pulver von der Zusammensetzung $2(CuO.WO_3) + Cu_2O.WO_3$. — Endlich erhielt der Verf. auch das wolframsaure Silber ($AgO.WO_3$) in Krystallen. Wenn man das gefällte amorphe Silbersalz schmilzt, so sind in der erstarrten Masse nachher Höhlungen, die mit schön glänzenden quadratischen Krystallen erfüllt sind.

Zur Darstellung der Metawolframsäuresalze geht man am besten von der Baryumverbindung aus, weil diese gut krystallisirt. Zur Darstellung von grösseren Mengen dieses Baryumsalzes empfiehlt der Verf. das von Scheibler vorgeschlagene Verfahren. Man trägt Wolframsäurehydrat in eine Lösung des Natriumsalzes $3NaO7WO_3 + 16aq.$ ein, filtrirt von dem weissen Rückstande ab, versetzt die Lösung mit Chlorbaryum und lässt krystallisiren. Der weisse Rückstand, der sich immer bildet, wenn man gelbes Wolframsäurehydrat in das Natriumsalz einträgt, ist nicht, wie Scheibler meinte, Metawolframsäurehydrat, sondern eine Natriumverbindung von der Zusammensetzung $NaO.3WO_3 + 3$ aq. — Zur Darstellung kleinerer Mengen metawolframsauren Baryums kann man auch Phosphorsäure oder einfacher phosphorsaures Natrium und Salzsäure auf das Natriumsalz einwirken lassen und dann die Lösung mit Chlorbaryum versetzen. Die Reaction dabei ist folgende:

$$8.(3NaO.7WO_3) + 5PO_5 = 14(NaO.4WO_3) + 5(2NaO.HO.PO_5).$$

Man muss also einen Ueberschuss von Phosphorsäure anwenden. Ein gutes Resultat erzielt man, wenn man 42 Th. Natriumsalz, 15. Th. gewöhnliches krystallisirtes Natriumphosphat und 15 Cc. Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht in 100 Th. Wasser löst, aufkocht, mit 9 Th. in Wasser gelöstem Chlorbaryum versetzt, filtrirt und zur Krystallisation eindampft.

Die Wöhler'sche Verbindung $NaO.WO_3 + W_2O_5$ erhielt der Verf., als er durch geschmolzenes saures wolframsaures Natrium einen electrischen Strom leitete. Scheibler's Verbindung $NaO.WO_3 + 2W_2O_5$ bekam er durch Eintauchen eines Eisenstabes in geschmolzenes saures wolframsaures Natrium. Von dem Eisenstabe aus beginnt die Bildung von blauen Krystallen. — Eine neue Oxydverbindung stellte der Verf. dar durch Wirkung des electrischen Stromes auf geschmolzenes saures wolframsaures Kalium. Diese neue Verbindung bildet indigblaue, kupferroth schillernde Krystalle von der Zusammensetzung $KO.WO_3 + 4WO_2$. Die Krystalle werden bis 10 Mm. lang und 1 Mm. dick. Dass diese Verbindung wirklich WO_2 und nicht W_2O_5 enthält, wies der Verf. aus der Sauerstoffmenge nach, die die Verbindung beim Glühen an der Luft aufnimmt.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern u. s. w.

Von R. Fresenius.

(Zeitschr. f. analyt. Chem. 5, 321.)

Die nicht sofort eintretende vollständige Fällung von Calcium und Baryum, wenn man diese Körper an Chlor gebunden in ammoniakalischer Lösung mit Kohlensäure zusammenbringt, hat Fresenius früher unter Anderem auch dadurch zu erklären gesucht, dass Ammoniak und Kohlensäure bei ihrem Zusammentreffen in Wasser nicht sofort kohlensaures Ammoniak bilden, sondern zuerst carbaminsaures Ammoniak entsteht und dieses erst allmälig in kohlensaures Ammoniak übergeht. Carius (Ann. Ch. Pharm. 137, 108) glaubt, dass carbaminsaures Ammoniak nicht in wässriger Lösung entstehen kann, und dass das Nichtgefälltwerden von Calcium in obigem Fall wesentlich bedingt sei durch die Löslichkeit des kohlensauren Kalks in Salmiak. Der Verf. hat nun die gegebenen Verhältnisse aufs Neue studirt und erhält seine Ansicht aufrecht. Fresenius stellte folgende Versuche an: 1. Carbaminsaures Ammoniak wurde in Wasser gelöst und sofort mit Chlorcalcium versetzt. Die Flüssigkeit blieb zuert klar, gab aber allmälig einen Niederschlag. Das klare Gemisch gab beim Erwärmen sofort einen Niederschlag. 2. Carbaminsaures Ammoniak wurde in Wasser gelöst und die Lösung eine halbe Stunde stehen gelassen. Clorcalcium erzeugte sodann in ihr sofort einen Niederschlag. 3. 1 Vol. eines Gemisches von Chlorcalciumlösung und Ammoniak wurde mit 2 Vol. einer gesättigten Auflösung von Kohlensäure in Wasser versetzt. Die Flüssigkeit blieb 1/4 Stunde lang klar, dann schied sich allmälig kohlensaurer Kalk ab, aber in 20 Stunden war diese Abscheidung noch nicht beendet. Eine nach so langem Stehen abfiltrirte Probe gab mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak sofort einen Niederschlag. 4. In das erwähnte Gemisch von Chlorcalcium und Ammoniak wurde, nachdem es mit dem doppelten Volum Wasser gemischt war, 5 Minuten lang Kohlensäure eingeleitet. Die Lösung blieb klar, schied dann allmälig kohlensauren Kalk ab wie die Flüssigkeit bei 3. 5. Zu der Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak, wie sie in 4. gedient hatte, wurde tropfenweise kohlensaures Ammoniak (die Lösung enthielt 1 Th. Salz auf 20 Th. Wasser) gesetzt. Die durch die ersten beiden Tropfen entstandene Trübung löste sich beim Umrühren in Folge der Einwirkung des Salmiaks wieder auf, der dritte Tropfen brachte eine bleibende Fällung.

Aus diesen Versuchen zieht Fresenius nun folgende Schlüsse: Das carbaminsaure Ammoniak geht zunächst als solches in Lösung, allmälig geht es bei Gegenwart von Wasser in kohlensaures Ammoniak über. Dieser Uebergang wird durch Erwärmen beschleunigt. Kohlensäure und Ammoniak treten bei ihrem Zusammentreffen bei Gegenwart von Wasser nicht gleich zu kohlensaurem Ammoniak zusam-

men. Man muss hier annehmen, beide Körper wären neben einander unverbunden in Wasser gelöst oder sie müssten zunächst eine von kohlensaurem Ammoniak verschiedene Combination bilden, die Chlorcalcium nicht fällt. Da man in dem carbaminsauren Ammoniak eine solche Verbindung kennt und eine frisch bereitete Lösung des carbaminsauren Ammoniaks sich gerade so verhält wie Wasser, in dem 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Kohlensäure eben auf einander gewirkt hatte, so ist wohl der Schluss zulässig, dass sich beim Zusammentreffen von Kohlensäure und Ammoniak in kalter wässriger Lösung zunächst carbaminsaures Ammoniak bildet. Das bei den Reactionen gebildete Chlorammonium ist nicht die eigentliche Ursache des Nichtgefälltwerdens des Calciums. Auch bei Gegenwart von Chlorammonium erzeugt kohlensaures Ammoniak sofort einen Niederschlag, der nicht sogleich entsteht, wenn Kohlensäure und Ammoniak neben einander wirken.

Ueber das Aethylenplatinchlorür.

Von Karl Birnbaum.

Die Untersuchungen von Griess und Martius (Ann. Ch. Pharm. 120, 324) über die Aethylenplatinchlorürverbindungen haben die von Zeise (Pogg. Ann. 21, 497; Ann. Ch. Pharm. 23, 1) aufgestellten Formeln wesentlich unterstützt, sie haben aber die von Liebig (Ann. Ch. Pharm. 9, 3 und 23, 12) vertheidigte Ansicht nicht endgültig widerlegt. Leider fehlen ihrer Notiz analytische Belege und überhaupt ausführlichere Mittheilungen über die Reihe von höchst interessanten neuen Verbindungen, die sie dargestellt haben, so dass in ihrer Arbeit wesentlich für Zeise nur das Auftreten von Aethylen beim Erhitzen des Kalium-Aethylenplatinchlorürs spricht. Dieses Auftreten von Elaylgas weisen sie ganz bestimmt nach, die Entwicklung des Gases aber, sagen sie, „scheint nach der Gleichung $C_4H_4Pt_2Cl_2 . KCl = Pt_2Cl_2 + KCl + C_4H_4$ zu verlaufen“, sie weisen aber nicht definitiv nach, dass das Aethylen schon präformirt in der Verbindung vorkommt und dass es nicht ein Zersetzungsproduct der in dem Salz enthaltenen organischen Gruppe ist. Die im letzten Falle neben dem Aethylen auftretenden Zersetzungsproducte würden sehr schwer zu studiren sein; leicht wäre es aber gewesen durch Synthese zu beweisen, dass in der Verbindung Platinchlorür mit Aethylen combinirt sei. Griess und Martius haben versprochen, in dieser Richtung ihre Arbeit zu vervollständigen; aus einer Privatmittheilung des Herrn Dr. Martius weiss ich aber, dass die beiden Chemiker ihre Untersuchungen in dieser Weise nicht mehr verfolgt haben, und desshalb kann ich wohl die Resultate von Versuchen veröffentlichen, die ich anstellte, um die Aethylenplatinchlorürverbindungen synthetisch zu bilden.

Durch längeres Erhitzen von Platinchlorid auf etwa 250°, bis bei dieser Temperatur keine Chlordämpfe mehr entwichen, und Auswaschen des olivengrünen Rückstandes, bis das Waschwasser farblos ablief, stellte ich mir Platinchlorür dar. Dieses wurde in heisser concentrirter Salzsäure gelöst und in die nach dem Erkalten filtrirte Lösung ölbildendes Gas eingeleitet, das aus dem gewöhnlichen Gemisch von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure entwickelt und durch Wasser und Natronlauge gewaschen war. Man bemerkte zuerst durchaus keine Einwirkung der beiden Körper auf einander, das ölbildende Gas schien vollständig durch die Flüssigkeit zu entweichen, es trat keine Farbenveränderung, keine Erwärmung der Platinchlorürlösung ein. Schüttelte man aber in der vollständig mit Elaylgas angefüllten und gut verschlossenen Flasche die salzsaure Lösung des Platinchlorürs, so wurde der Stopfen fest angezogen, ein Zeichen, dass eine Absorption des Gases eingetreten war. Um das lästige Schütteln zu vermeiden, vertheilte ich die Platinchlorürlösung in eine Reihe kleiner Kolben und bot so dem Aethylengase, das aus einem Kolben in den anderen treten musste, eine grosse Oberfläche dar. Aus der letzten Kochflasche endlich leitete ich das Elaylgas in ein unten geschlossenes Rohr, das mit Quecksilber angefüllt war, so dass das Gas hier einen Druck von etwa 6 Zoll Quecksilber zu überwinden hatte. Um zugleich jeden Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs abzuhalten, füllte ich den ganzen Apparat zunächst mit Kohlensäure und leitete erst dann das ölbildende Gas hindurch.

Nachdem das Aethylengas tagelang unter dem hohen Druck durch die Platinchlorürlösung geleitet war, hatte letztere, die zuerst schön weinroth war, eine braune Farbe angenommen. Beim ruhigen Stehen schied sich eine geringe Menge eines zarten schwarzen Pulvers ab, von dem die Flüssigkeit abfiltrirt wurde. Von dem schwarzen Pulver bekam ich zu wenig, als dass ich es hätte genau untersuchen können, es schien aber im Wesentlichen aus metallischem Platin zu bestehen, wenigstens nahm es beim Reiben im Achatmörser Metallglanz an und löste sich leicht fast ganz in Königswasser auf. Ein Theil der von dem schwarzen Niederschlage abfiltrirten Lösung wurde eingedampft und hinterliess eine braune, gummiartige, zerfliessliche Masse, die beim Erhitzen auf dem Platinblech stark aufschwoll, ein mit russender Flamme verbrennendes Gas entwickelte und hellgraues metallisches Platin hinterliess. Demnach war kein Zweifel, dass das Platinchlorür eine organische Verbindung aufgenommen hatte. Um aber zu constatiren, dass hier wirklich Zeise's Platinsalz entstanden war, brachte ich in den Rest der Lösung festes Chlorkalium. Die ganze Flüssigkeit gestand dabei zu einem gelbrothen Krystallbrei, der sich auf Zusatz von Wasser leicht löste. Beim Eindampfen dieser Lösung über Aetzkalk und Schwefelsäure bildeten sich zuerst rothe Nadeln von Kaliumplatinchlorür, nachher aber kamen gelbe Krystalle, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kaltem Wasser gereinigt wurden. Die citronengelben Krystalle erwiesen sich ihrem äusseren Habitus und

ihrem ganzen Verhalten nach als das von Zeise beschriebene Kalium-Aethylenplatinchlorür. Das trockne Salz schwärzte sich beim längeren Stehen am Licht, es entwickelte beim Erhitzen ein mit russender Flamme brennendes Gas und hinterliess dabei ein Gemisch von metallischem Platin und Chlorkalium. Die wässrige Lösung trübte sich beim Kochen unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers, mit Ammoniak gab sie einen hellgelben flockigen Niederschlag. Die Analyse endlich führte zu folgender Formel: $\Theta_2H_4 . PtCl_2 . KCl + H_2O$. Das Platin mit dem Wirkungswerthe von 197,4 muss man entschieden als ein vieratomiges Metall ansehen; das Platinchlorür $PtCl_2$ ist dann eine ungesättigte Verbindung, in ihm sind noch zwei Verwandtschaftseinheiten offen. In unserem Falle sind diese beiden Einheiten durch das zweiatomige Θ_2H_4 gesättigt und die Combination $PtCl_2 . \Theta_2H_4$ ist mit KCl zu einem Doppelsalze verbunden. In dem Kaliumplatinchlorür K_2PtCl_4 kann man sich denken, sind die zwei von Chlor nicht gesättigten Einheiten des Platins durch ein Molecül KCl gesättigt, die Gruppe $PtCl_2 . KCl$ ist dann mit dem zweiten Molecül KCl zu einem Doppelsalz vereinigt. Wenigstens scheint mir der folgende Versuch zu zeigen, dass in dem Kaliumplatinchlorür die beiden von Chlor nicht gesättigten Einheiten des Platins nicht mehr frei sind. Wäre das der Fall, so würde auch hier direct Aethylen mit dem Platinchlorür sich combiniren lassen, aber eine Lösung von Kaliumplatinchlorür gab nach tagelangem Durchleiten von Elaylgas nur wieder rothe Nadeln des veränderten Salzes und keine Spur der Aethylenverbindung.

Was endlich die Bildung des Aethylenplatinchlorürs bei der Einwirkung von Alkohol auf Platinchlorid betrifft, so ist die Reaction einfach nach der Gleichung zu deuten: $PtCl_4 + 2\Theta_2H_6\Theta = \Theta_2H_4 . PtCl_2 + \Theta_2H_4\Theta + H_2\Theta + 2HCl$. Schon Zeise beobachtete bei dem Processe das Auftreten des Geruchs nach Aldehyd; mir ist es wiederholt gelungen in dem Destillate von dem Gemische des Alkohols und Platinchlorids Aldehyd mit grosser Schärfe nachzuweisen sowohl durch die reducirende Wirkung desselben auf salpetersaures Silber als durch die für die Aldehyde so characteristische Verbindung mit saurem schwefligsauren Natrium. Das schwarze Pulver, das sich bei der Wirkung von Alkohol auf Platinchlorid und überhaupt beim Kochen der Aethylenplatinchlorürverbindungen immer ablagert, ist entschieden ein secundäres Product. Es besteht zum grössten Theil aus metallischem Platin, und die Abscheidung desselben aus einer Lösung, die eine so reducirende Substanz enthält, wie Aldehyd, kann nicht auffallen. Bedenkt man ferner, wie gross die absorbirende Kraft des Platins für Sauerstoff ist, so ist es auch erklärlich, dass beim Erhitzen des an der Luft getrockneten Pulvers etwa vorhandene sehr kohlenstoffreiche Zersetzungsproducte der organischen, in der Verbindung enthaltenen Gruppe unter Verpuffung verbrennen. Ueber die Natur dieser organischen Zersetzungsproducte wird man kaum bestimmten Aufschluss erhalten können; wenn man aber berücksichtigt, mit welcher Leichtigkeit metallisches Platin aus seinen Lösungen durch Wasserstoffgas gefällt

wird, so liegt die Vermuthung nahe, dass bei der Zersetzung der Aethylenplatinchlorürverbindungen durch Erhitzen ihrer Lösungen auch von dem Aethylen, das dabei zum grössten Theil unverändert entweicht, Wasserstoff an das Chlor des Platinchlorürs tritt und dass der kohlenstoffreichere Rest mit dem metallischen Platin niederfällt. Wässrige Lösungen des Kalium-Aethylenplatinchlorürs, die, frisch bereitet, eine kaum bemerkbar saure Reaction zeigen, reagiren, nachdem durch Kochen in ihnen der schwarze Niederschlag erzeugt wurde, stark sauer, ein Zeichen, dass bei der Reaction Salzsäure sich gebildet hat.

Nicht ohne Interesse war es nun, zu versuchen, ob nicht andere, dem Aethylen homologe Kohlenwasserstoffe ebenfalls mit Platinchlorür in Combination treten könnten. Versuche, welche ich in dieser Richtung anstellte, bestätigten diese Vermuthung. Es ist mir gelungen eine dem Kalium-Aethylenplatinchlorür ganz analoge Amylenverbindung zu bekommen, für welche die Analyse die Formel ergab: $\Theta_5H_{10}.PtCl_2.KCl + H_2\Theta$. Ausführlichere Mittheilungen über diese und ähnliche Combinationen, deren Untersuchung mich augenblicklich beschäftigt, muss ich mir noch vorbehalten.

Carlsruhe, chem. Labor. d. polyt. Schule. Mai 1867.

Die organische Elementaranalyse nach gasvolumetrischen Principien.

Von Franz Schulze.

(Zeitschr. analyt. Chem. 5, 269.)

Als sauerstoffgebenden Körpen schlägt der Verf. bei organischen Analysen das chlorsaure Kali vor. Mit diesem mischt er die organische Substanz, erhitzt das Gemisch in einem luftleeren Rohr und analysirt schliesslich die Verbrennungsgase nach den Methoden der Gasanalyse. Bei der Schärfe der Resultate glaubt er nur sehr geringe Mengen der organischen Substanz anwenden zu brauchen, so verbrennt er z. B. bei den angeführten Beleganalysen nur 5—13 Milligramm. Die organische Substanz bringt er, gemischt mit einer mehr als zur Verbrennung ausreichenden gewogenen Menge chlorsauren Kalis, in ein Verbrennungsrohr, das an einer Seite ausgezogen und zugeschmolzen ist. Nachdem die Substanz eingefüllt ist, zieht er auch das andere Ende aus und evacuirt nun das Rohr durch eine Luftpumpe, indem er aus dem Stand des Monometers die Grösse der Luftmenge bestimmt, die noch im Rohr geblieben ist. Nun wird auch das zweite Ende des Rohrs zugeschmolzen und dann das ganze Verbrennungsrohr in einem Flintenlauf der dunkeln, eben beginnenden Rothgluth etwa 20 Minuten ausgesetzt. Endlich führt man die Verbrennungsgase aus

dem Rohr in ein Eudiometer über, beobachtet die Gesammtmenge der Gase und absorbirt die Kohlensäure. Diese Beobachtungen reichen aus, um die Zusammensetzung eines nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Körpers zu bestimmen. Da die Kohlensäure dasselbe Volum einnimmt, als der Sauerstoff, der in ihr enthalten ist, so beobachtet man nach der Verpuffung von Kohlenhydraten mit chlorsaurem Kali genau das Gasvolum, welches die gewogene Menge chlorsaures Kali an Sauerstoff geben würde. Findet man ein grösseres Volum, so muss die organische Substanz mehr Sauerstoff enthalten, als zur Verbrennung des in ihr enthaltenen Wasserstoffs nothwendig ist; beobachtet man ein kleineres Volum, so ist die Substanz wasserstoffreicher, als ein Kohlenhydrat. Die Anführung einer der Beleganalysen des Verf. wird am besten die Art der Berechnung verdeutlichen:

5,5 Mgr. Cholesterin gaben, mit 60 Mgr. chlorsaurem Kali verbrannt, 9,732 Cc. (bei 0° und 1 Meter Druck). Nach Abzug des im Rohr enthaltenen Luftrestes: 9,6653 Cc. Die 60 Mgr. chlorsaures Kali würden 12,483 Cc. Sauerstoff liefern, der Unterschied = 2,8177 Cc. ist von Wasserstoff in Anspruch genommen, der nicht auf Kosten des in der organischen Substanz enthaltenen Sauerstoffs verbrannt werden konnte. Die 2,8177 Cc. Sauerstoff verbrennen aber 5,6354 Cc. Wasserstoff = 0,6644 Mgr. = 12,08 Proc. des verbrannten Cholesterins. Die durch eine Kalikugel absorbirte Kohlensäure betrug 6,3664 Cc. = 16,566 Mgr. = 4,518 Kohlenstoff = 82,145 Proc. des Cholesterins. Im Cholesterin sind also gefunden 82,145 C und 12,08 H, der Rest bis 100 muss Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss wie im Wasser enthalten. Er beträgt 5,775 Proc. = 5,133 Proc. O + 0,642 H, mithin enthält das Cholesterin:

82,145 C; 12,722 H und 5,133 O. Die Formel $C_{22}H_{44}O$ verlangt: 83,871 C; 11,828 H und 4,301 O.

Es sei hier übrigens bemerkt, dass diese Analyse am schlechtesten von allen angeführten stimmt, sie wurde nur gewählt, weil bei ihr am besten die Art der Berechnung zich zeigt.

Bei Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen hat der Verf. nach der Absorption der Kohlensäure auch den Sauerstoff mit einer Phosphorkugel absorbirt und den restirenden Stickstoff gemessen. Er hält aber selbst die Analyse stickstoffhaltiger Körper nach seiner Methode für noch nicht correct. — Um Chlor zu bestimmen, verbrennt er mit Quecksilberoxyd, es bleibt dann in der Röhre das Chlor als Quecksilberchlorür. Durch Behandlung dieses Rückstandes mit Kalilauge unter Zusatz von fein vertheiltem Aluminium oder Zink und Eisen, kann man das Chlor dann leicht in Lösung bringen und nach der gewöhnlichen Methode bestimmen.

Ueber gechlortes Diamylenchlorid.

Von A. Bauer.

Wenn man durch reines Diamylen einen Strom von Chlorgas streichen lässt, so wird dasselbe unter Bildung von Chlorwasserstoff heftig zersetzt. Ich habe, um die hierbei vor sich gehenden Reactionen zu studiren, folgenden Weg eingeschlagen: Das Diamylen wurde in einen langhalsigen Ballon gethan, welcher in eine Kältemischung gestellt und auf diese Weise auf eine Temperatur von 17° C. unter Null abgekühlt wurde. Hierauf wurde ein rascher Strom von Chlorgas in die Flüssigkeit geleitet, die Reaction begann sofort unter Braunfärbung des Diamylens, aber unter ganz unbedeutender Salzsäureentwicklung. Nachdem so viel Chlor in die Flüssigkeit gegangen war, dass dasselbe schon unverändert zu entweichen begann, wurde der Ballon aus der Kältemischung herausgenommen, in kaltes Wasser von etwa 11° C. gethan und mit dem Durchleiten von Chlor fortgefahren, bis auch hier die Reaction ziemlich beendigt schien. Nun wurde der Ballon, welcher das mit Chlor behandelte Diamylen enthielt, in ein Oelbad gesetzt und dieses langsam bis 140° C. erwärmt, während fortwährend ein rascher Strom von Chlor in das Diamylen geleitet wurde.

Bei dieser Gelegenheit trat plötzlich eine Entfärbung des bisher ganz dunkel gefärbten Productes ein. Der Versuch wurde nun unterbrochen, die Flüssigkeit herausgenommen, mit kalihaltigem Wasser gewaschen, dann getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging bei 240—250° C. über und ergab, der Analyse unterworfen, Zahlen, welche mit den für die Formel $C_{10}H_{19}Cl.Cl_2$, also für das *gechlorte Diamylenchlorid* berechnete, gut übereinstimmen. Das spec. Gewicht dieses Körpers wurde bei 0° gleich 1,1638 gefunden. Derselbe ist in Alkohol und Aether löslich und besitzt einen nicht unangenehmen Geruch.

Die Bildung dieser Substanz wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_{10}H_{20} + Cl_4 = C_{10}H_{19}Cl.Cl_2 + HCl.$$

Durch mehrere Stunden in zugeschmolzenen Röhren mit einer alkoholischen Lösung von Kali erhitzt wurde das gechlorte Diamylenchlorid unter Abscheidung von Chlorkalium zersetzt und eine sehr angenehm riechende Flüssigkeit gebildet, welche der Analyse unterworfen Zahlen gab, welche sehr nahe mit den für die Formel $C_{10}H_{17}Cl$ berechneten übereinstimmen.

Es dürfte demnach bei der Einwirkung von Kali auf gechlortes Diamylenchlorid folgender Process vor sich gehen:

$$C_{10}H_{19}Cl_3 + 2KHO = C_{10}H_{17}Cl + 2KCl + 2H_2O.$$

Dieser Process ist übrigens ganz analog jenem Processe, welcher bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Diamylenbromür

($C_{10}H_{20}Br_2$) beobachtet wurde[1]) und das entstandene Product dürfte daher als einfach *gechlortes Rutylen* zu betrachten sein.

Durch fortgesetzte Einwirkung von Kali auf diese Substanz wird noch mehr Chlorkalium gebildet und man kann daher erwarten, dass es durch diesen Process gelingen wird, schliesslich einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$ zu erhalten.

Das zu obigen Versuchen verwendete Diamylen war durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen dargestellt.

Wien, Juni 1867.

Ueber die Einwirkung von essigsauren Alkalien auf phosphormolybdänsaure Alkaloide.

Von Dr. Max Seligsohn in Berlin.

In einer früheren Arbeit (J. pr. Chem. 67, 470) habe ich nach einer genauen Analyse des gelben, aus Phosphorsäure, Molybdänsäure und Ammoniak bestehenden Niederschlags folgende Formel für denselben aufgestellt:

$$2(3\dot{N}H_4,\overset{\equiv}{P}) + 15(\dot{H},4\overset{...}{Mo}).$$

Zur Annahme dieser Formel wurde ich besonders dadurch veranlasst, dass ich durch Behandlung des gelben Niederschlags mit essigsaurem Natron und Kali Salze erhielt, in denen das basische Wasser der ursprünglichen Verbindung durch Natron und Kali ersetzt wird.

Diese Salze, welche man danach als Doppelverbindungen von phosphorsaurem Ammoniak mit vierfach molybdänsaurem Alkali ansehen muss, sind in Wasser löslich und zeigen saure Reaction; übergiesst man dieselben mit Säuren, so scheidet sich der gelbe Niederschlag wieder ab. Nachdem ausser der früher von mir untersuchten Aethylaminverbindung auch die später ausgeführte Analyse des phosphormolybdänsauren Caffeins eine grosse Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung der entsprechenden Ammoniakverbindung ergeben hatte,[2]) so erschien es mir von Interesse, das Verhalten einiger phosphormolybdänsaurer Alkaloidverbindungen gegen essigsaure Alkalien einer genaueren Prüfung zu unterwerfen. Ich wählte hierzu die Verbindungen mit Caffein, Strychnin und Chinin. Die Niederschläge dieser Alkaloide wurden dadurch erzeugt, dass zu einer verdünnten Lösung der Molybdänsäure in Salzsäure etwas c-phosphorsaures Natron und alsdann zu der klaren, gelben Lösung in der Kälte die Alkaloidlösung hinzugefügt wurde. Sofort erfolgt die Bildung der für diese Substanzen characteristischen Niederschläge, während unter denselben Umstän-

---

1) Bauer, Sitzungsberichte der Wiener Akademie. 51.

2) In den Verbindungen der Phosphormolybdänsäure mit Strychnin, Chinin und Cinchonin habe ich die Bestimmung einiger Bestandtheile ausgeführt.

den Ammoniakzusatz wegen des Säureüberschusses eine nur schwache Reaction zeigt. Erwärmt man nun den durch längeres Auswaschen vom Säureüberschuss befreiten, intensiv gelben Niederschlag der Caffeinverbindung mit dem Ueberschuss einer Lösung von essigsaurem Natron, so löst sich derselbe leicht auf. Hat man das Eindampfen der klaren Lösung bis zu stärker Concentration fortgesetzt (hierbei verflüchtigen sich Dämpfe von Essigsäure), so scheidet sich beim Erkalten derselben sofort ein Aggregat feiner nadelförmiger Krystalle von schönem, asbestähnlichem Glanze aus, die meist fächerartig an einander gereiht sind. Dieselben zeigen in ihrem Verhalten alle Eigenschaften des reinen Caffeins. Grössere Krystalle gewinnt man bei längerem Stehenlassen nicht zu concentrirter Lösungen. Dieselben, meist garbenförmig an einander gelagert, zeigen mikroskopisch die Form langer, zugespitzter prismatischer Säulen. Bei gleicher Behandlung der Strychninverbindung mit essigsaurem Natron erfolgt die Lösung erst nach langem Erwärmen. Beim Erkalten trübt sich die verdünnte Lösung sehr schnell und es scheidet sich ein weisses, krystallinisch körniges Pulver ab. Dasselbe giebt mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure deutliche Strychninreaction. In Wasser löst es sich auch beim Kochen sehr schwer; die Lösung reagirt deutlich alkalisch. Auf dem Platinblech erhitzt verkohlt dasselbe unter Entwicklung stark ammoniakalischer Dämpfe. In derselben Weise wie die Strychninverbindung verhält sich das phosphormolybdänsaure Chinin gegen Lösungen von essigsaurem Kali und Natron. Aus der Lösung scheiden sich nach starker Concentration krystallinische Blättchen aus, die mikroskopisch lange feine Nadelkrystalle darstellen. Auch in kochendem Wasser sind dieselben schwer löslich; die Lösung zeigt deutliche alkalische Reaction. Die Lösung der Substanz in Schwefelsäure giebt mit Chlorwasser und Ammoniak die für Chinin characteristische Reaction. Auf dem Platinblech erhitzt verkohlt die Substanz vollständig. Bei Behandlung des ausgeschiedenen Strychnins und Chinins mit Schwefelsäure entwickelt sich ein schwacher Geruch nach Essigsäure. Die Art der Ausscheidung der Alkaloide scheint danach in der Weise zu erfolgen, dass die sich zunächst bildenden essigsauren Verbindungen derselben bei ihrer geringen Beständigkeit während des Eindampfens der Lösung eine Zersetzung erleiden. Der Löslichkeitsdifferenz, welche die erwähnten Alkaloidverbindungen bei Behandlung mit essigsaurem Alkali zeigen, entspricht der Umstand, dass das reine phosphormolybdänsaure Caffein sich beim Erwärmen vollkommen in Wasser löst und beim Erkalten aus der klaren Lösung sich als krystallinisches Pulver wieder ausscheidet, während die Strychnin- und Chininverbindungen beim Kochen ungelöst bleiben.

Ob die erwähnte Art der Ausscheidung der Alkaloide aus phosphormolybdänsauren Verbindungen neben der bisher angewandten Methode: (Ausscheidung der Alkaloide aus phosphormolybdänsauren Verbindungen durch Behandlung mit kohlensaurem Baryt) einige Beachtung verdiene, darüber müssen weitere Versuche entscheiden.

Mittheilungen, welche diesen Punct betreffen, sowie die analytischen Resultate der von mir untersuchten Alkaloidverbindungen werde ich folgen lassen.

Ueber das Kreosot.

Von Dr. K. Frisch.

(Journ. pr. Chem. 100, 223.)

A. E. Hofmann war durch seine Untersuchung des Kreosots (diese Zeitschr. N. F. 2, 56) zu der Ansicht geführt, das Kreosot sei unreines Phenyloxydhydrat. Die davon abweichenden Angaben von Gorup-Besanez, Hlasiwetz u. s. w. veranlassten den Verf. den Gegenstand noch einmal zu studiren.[1]) Es gelang ihm ein jetzt im Handel sehr selten vorkommendes ganz reines Buchenholztheerkreosot aus der Fabrik des Vereins für chemische Industrie in Mainz zu bekommen. Dieses Kreosot war eine fast farblose, schwach bräunlich gefärbte ölige Flüssigkeit von 1,0874 spec. Gew. bei 20⁰. Verf. konnte das Kreosot nicht krystallinisch erhalten, obgleich er es bis auf — 16⁰ abkühlte. Bei 204⁰ destillirte der grösste Theil der Flüssigkeit über. Chlorcalcium lässt sich nicht zum Trocknen des Kreosots verwenden, da sich dieses Salz in Kreosot wie im Alkohol auflöst. Das bei 204⁰ destillirte farblose Kreosot, das sich im Sonnenlichte nicht bräunte, zeigte bei der Elementaranalyse ganz die von Völckel angegebene Zusammensetzung, der Verf. hatte sich somit überzeugt, dass er das gleiche Material zu seinen Untersuchungen verwandte wie die oben genannten Chemiker. — Zunächst stellte Frisch nun das von Hlasiwetz beschriebene neutrale Kalisalz des Kreosots dar und fand, dass man dieses am besten bekommt, wenn man eine alkoholische Lösung des Kreosots mit einer alkoholischen Kalilauge vermischt und stehen lässt. Man bekommt das Salz dann in feinen weichen Nadeln, die sich leicht abpressen lassen und durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und schliessliches Abwaschen mit Aether gereinigt werden können. Der Aether nimmt, wenn man ihn auf das Salz giesst, eine blaue Farbe an, die beim Umschütteln verschwindet. Der Verf. bewies durch die Elementaranalyse, dass er hier das von Hlasiwetz zuerst erhaltene *kreosolsaure Kali* bekommen hatte und nachdem er so das Kreosol als den einen Bestandtheil des Kreosots erkannt hatte, richtete er sein Augenmerk auf den neben dem Kreosol noch im Kreosot vorhandenen Körper. Aus der Mutterlauge des Kalisalzes ist dieser andere Bestandtheil nicht zu bekommen, das hat schon Hlasiwetz nachgewiesen, der Verf. war deshalb genöthigt, Derivate dieses anderen Körpers darzustellen und aus ihnen die im Kreosot enthaltene Substanz zu erkennen. Besonders waren

---

1) Vergl. Probst, d. Zeitschr. N. F. 3, 280 und v. Gorup-Besanez, d. Zeitschr. N. F. 3, 298.

hier die Nitro- und die Chlorderivate zu berücksichtigen. Hlasiwetz hatte durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kreosol keine krystallisirbare Nitroverbindung bekommen, gelang es also durch Nitriren des Kreosots Krystalle zu erhalten, so konnten diese nur aus dem andern Bestandtheile des Kreosots stammen. Das von Hofmann aus Kreosot erhaltene Chloranil lässt sich ebenfalls nicht aus Kreosol darstellen. — Wegen der sehr heftigen Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Kreosot lässt man am besten letzteres tropfenweise in die Salpetersäure fallen. Neben Oxalsäure bildet sich hier nun ein hellgelber harzartiger Körper, der in Alkohol gelöst in schönen Nadeln krystallisirt und sich durch sein ganzes Verhalten, sowie durch die Elementaranalyse als Pikrinsäure erwies. — Der Verf. benutzte diese Gelegenheit um die Löslichkeit des pikrinsauren Kalis in Alkohol und Wasser zu bestimmen und fand, dass 1 Th. dieses Salzes zu einer Lösung 735,6 Th. Alkohol (90 Proc.) von 20° und 1138 Th. Alkohol von 0° nöthig hat und dass sich 1 Th. pikrinsaures Kali in 273,3 Th. Wasser von 20° und in 440,8 Th. Wasser von 0° löst. — Kreosot mit Schwefelsäure digerirt, mit Wasser verdünnt und mit Salpetersäure gekocht giebt neben Oxalsäure ein anderes Nitroproduct. Es scheidet sich ein krystallinisches Harz ab, das in Ammoniak sich löst und beim Zersetzen dieser Lösung mit Salpetersäure säulenförmige Krystalle von blonder Farbe liefert, die sich ihrem ganzen Verhalten und der Elementaranalyse nach als Dinitrophenylsäure erwiesen. Die bei der Nitrirung des Kreosots auftretende Oxalsäure stammt nach Hlasiwetz aus dem Kreosol, die anderen Nitrokörper müssen aus dem andern Bestandtheile des Kreosots stammen und er weist somit nach, dass das Kreosot eine Phenylverbindung enthält. Salzsäure und chlorsaures Kali wirken sehr heftig auf Kreosot ein. Die Behandlung wurde so lange fortgesetzt, bis die ganze Masse eine pflasterähnliche Beschaffenheit angenommen hatte. Die darauf von Chlorkalium durch Waschen mit Wasser befreite Verbindung wurde in kochendem Alkohol gelöst und schied sich aus diesem in gelben glänzenden Schüppchen ab. Diese Schuppen waren durchaus gleichartig, sie enthielten aber doch zwei Producte der Chlorung. Es gelang dem Verf. aus derselben Chloranilsäure darzustellen und so zu beweisen, dass sie Chloranil enthielten. Durch Behandlung der Schüppchen mit schwefliger Säure, Stehenlassen und Kochen bekam er aber ein weisses krystallinisches Pulver, das in Alkohol und Aether gelöst perlmutterglänzende weissgraue Blättchen und dunkelviolette Nadeln gab. Die weissen Blättchen zeigten die Reactionen des Dichlorhydrochinons und des Tetrachlorhydrochinons, während die dunkeln Nadeln sich als Dichlorchinon-Dichlorhydrochinon ergaben. Aus der Entstehung dieses Körpers schliesst der Verf., dass neben dem Chloranil in den oben erwähnten Schüppchen Bichlorchinon enthalten war. Das von Gorup-Besanez beschriebene Hexachlorxylon glaubt der Verf. ist ein Gemisch von Bi- und Tetrachlorhydrochinon. Durch anhaltende Chlorung des Kreosots gelangte Frisch endlich dazu, von den eben erwähnten

Körpern nun Chloranil zu bekommen. Daneben beobachtete er ein Harz, dessen Natur er aber nicht festzustellen vermochte. Die Entstehung des Chloranils liess den neben dem Kreosol im Kreosot enthaltenen Körper wieder als Phenylverbindung erkennen. — Kreosot in concentrirter englischer Schwefelsäure gelöst und dann 24 Stunden lang auf 50^0 erwärmt, scheidet sich auf Wasserzusatz nicht wieder ab, es entsteht eine tief rubinrothe Flüssigkeit, die auf Zusatz von Zink farblos wird. Durch Neutralisation der rothen Lösung durch kohlensauren Baryt ging ein Barytsalz in Lösung, das über Schwefelsäure im Vacuum in farblosen kugeligen Massen krystallisirte und bei der Analyse sich als das von Laurent beschriebene sulfophenissaure Baryum erwies ($C_{12}H_5O.SO_3.HO.BaO.SO_3$). Auch das phenylschwefelsaure Blei stellte der Verf. dar. — Durch Einwirkung von Kalk und durch Behandlung des Kreosot mit oxydirenden Gemischen konnte Frisch keine reinen Substanzen bekommen. — Schliesslich hebt der Verf. hervor, dass die verschiedenen Kreosotsorten verschieden zusammengesetzt seien und dass namentlich das nach dem Reichenbach'schen Verfahren durch öftere Behandlung des rohen Kreosots mit Kalilauge gereinigte Product sauerstoffreicher sei. Soviel aber glaubt Frisch aus seinen Versuchen folgern zu dürfen, dass man das Kreosot zu betrachten habe als eine Verbindung des Kreosols mit einem Phenylkörper. Er fasst das Kreosot auf als dem sauren Kalisalz des Kreosols entsprechend, wobei an die Stelle des Kaliums Phenyl getreten ist und giebt so die Formel: $C_{16}H_{10}O_4.C_{16}H_9(C_{12}H_5)O_4 + HO$. — Reines Kreosot giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine grüne Färbung, Phenyloxydhydrat eine braune. In wässriger Lösung wird Kreosot durch Eisenchlorid nicht angezeigt, Phenylalkohol giebt die bekannte blaue Färbung.

Ueber das Atomgewicht des Tantals, sowie über die Zusammensetzung der Verbindungen dieses Metalles.

Von R. Hermann.

(Journ. pr. Chem. 100, 385.)

Ausser Hermann haben Berzelius, H. Rose, und Marignac das Atomgewicht des Tantals bestimmt. Berzelius fand unter der Voraussetzung, dass das Tantalchlorid Ta_2Cl_3 sei, das Atomgewicht des Tantals = 1153,7. Hermann berichtigte diese Angabe, er bestimmte unter gleicher Voraussetzung das Atomgewicht Ta = 645,0. H. Rose nahm an, das Tantalchlorid sei = $TaCl_2$ und dann Ta = 860. Endlich Marignac betrachtete das Tantalchlorid als Ta_2Cl_5 und berechnete daraus das Atomgewicht des Ta = 1140,6. Die Zusammensetzung Ta_2Cl_3 hat man angenommen wegen der grossen Aehnlichkeit der Tantalsäure mit der niobigen und ilmenigen Säure. Giebt

man den beiden letzten die Formel Nb_2O_3 und Il_2O_3, so ist Tantalsäure = Ta_2O_3 und Tantalchlorid = Ta_2Cl_3. Dagegen hat Marignac für seine Formel Ta_2Cl_5 besonders die Isomorphie des Kalium-Tantalfluorids mit Kalium-Niobfluorid und die einfache Formel der tantalhaltigen Columbite angeführt, wenn man in letzteren die Tantalsäure als Ta_2O_5 ansieht. Mit dem Nachweis, dass die Niobsäure nicht Nb_2O_5 ist, fällt natürlich auch die Formel Ta_2Cl_5 für das Tantalchlorid. Marignac hat nun seine Annahme, die Niobsäure sei Nb_2O_5, besonders mit darauf gestützt, dass das Kalium-Niobfluorür = $2KFl + Nb_2O_2Fl_3$ sei. Wenn man dieses Salz in Flusssäure auflöst, wandelt es sich nach Marignac um in $2KFl + Nb_2Fl_5$. Diese Combination soll beim Erhitzen keinen Verlust erleiden. Hermann hat die Versuche wiederholt; er bekam eine Verbindung, die in ihren äusseren Eigenschaften vollständig der von Marignac beschriebenen glich, die er aber betrachtet als $2KFl + Nb_2Fl_3 + HFl$. Er unterstützt diese Formel durch den Gewichtsverlust, den die Verbindung schon bei 80° erleidet und der genau den 2HFl entspricht. Am wichtigsten aber ist der Einwurf Hermann's gegen Marignac, dass die Dampfdichte des Tantalchlorids nicht der Formel Ta_2Cl_5 entspricht. Wäre dieses die richtige Zusammensetzung, so wäre die Dampfdichte = 12,42. Deville aber fand dieselbe = 9,6 und diese Zahl entspricht ganz der Formel $TaCl_2$ (berechnet 9,66). Die Formel $TaCl_2$ nahm schon H. Rose an, sie scheint die richtige zu sein und dann ist das Atomgewicht des Ta = 860. Das oben von Hermann angegebene Atomgewicht, das er unter der Voraussetzung bestimmte, das Tantalchlorid sei Ta_2Cl_3, giebt genau 860, wenn man Tantalchlorid als $TaCl_2$ ansieht und hier die Menge Tantal berechnet, die auf 2Cl kommen. Die Tantalsäure ist unter dieser Voraussetzung natürlich = TaO_2. Der Verf. schliesst an diese Betrachtung eine Zusammenstellung der bekannten Tantalverbindungen und zeigt wie ihre Analysen mit den nach obigem Atomgewicht berechneten Zahlen übereinstimmen. Einige neue Verbindungen fügt er hinzu und nur diese können wir natürlich hier berücksichtigen: Durch Schmelzen von Tantalsäure mit überschüssigem Kalihydrat, Lösen in wenig Wasser, Fällen mit Alkohol und Austrocknen bei Zimmertemperatur bekam Hermann das amorphe Salz $KO.TaO_2 + 6HO$. — Durch Schmelzen von Tantalsäure mit überschüssigem Natronhydrat, Lösen in heissem Wasser und Krystallisiren erhielt der Verf. eine Combination in seidenglänzenden Blättchen, deren Wassergehalt mit der Temperatur wechselte, bei der die Krystalle anschossen. Er analysirte die Salze: $2NaO.3TaO_2 + 10HO$ und $2NaO.3TaO_2 + 14HO$. — Ausser dem von Marignac analysirten wasserfreien Kalium-Tantalfluorid = $3KFl + 4TaFl_2$ beobachtete der Verf. die wasserhaltige Verbindung $3KFl + 4TaFl_2 + 3HO$. — Durch Behandeln eines Gemenges von Kalium-Siliciumfluorid und Kalium-Tantalfluorid mit kochendem Wasser und Filtriren erhielt der Verf. eine Lösung, die beim Erkalten kleine dünne Säulen absetzte von der Zusammensetzung: $(3KFl + 4TaFl_2) + 4(KFl$

$+ SiFl_2$). Er vermuthet, dass die schlechte Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Zusammensetzung bei der Untersuchung, die Rose über das Kalium-Tantalfluorid anstellte, in einem Gehalt des Salzes an Kalium-Siliciumfluorid ihren Grund hatte.

Zur Umwandlung der Stärke in Traubenzucker.

Von Dr. Otto Philipp.

Der Vorgang bei der Bildung von Traubenzucker wurde bisher dahin erklärt, dass durch isomere Umwandlung von Stärke Dextrin entstehe und dies durch Wasseraufnahme Traubenzucker bilde. Nach Untersuchungen von Musculus (Jahresber. 1864, 707) soll der Vorgang ein anderer sein und darin bestehen, dass sich Stärkemehl unter Wasseraufnahme direct in Dextrin und Traubenzucker spalte in einem Verhältniss wie es durch die Formel:

$$3C_{12}H_{10}O_{10} + 2HO = 2C_{12}H_{10}O_{10} + C_{12}H_{12}O_{12}$$

ausgedrückt werde. Er stützt seine Ansicht darauf, dass er angiebt, die Bildung von Traubenzucker nur so lange beobachtet zu haben, als noch Stärke in Lösung vorhanden war, und dass dann ein Verhältniss von Dextrin zu Traubenzucker bestehe wie 2 : 1, ferner die weitere Bildung von Traubenzucker nur gering sei und sehr langsam vorwärts schreite. Musculus arbeitete mit 1 Proc. Schwefelsäure oder mit Diastase. Payen (Compt. rend. 53, 1217), der Stärke mit 3 Proc. Schwefelsäure kochte, fand angegebenes Verhältniss nicht, sondern mehr Traubenzucker als Dextrin. Es lag daher sehr nahe anzunehmen, dass die Quantität der Schwefelsäure Einfluss habe auf das Verhältniss von Dextrin und Traubenzucker, und ich unternahm es auf Veranlassung des Herrn Dr. Stahlschmidt, Lehrer an der hiesigen Gewerbeacademie, etliche Versuche darüber anzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde Stärke, deren Wassergehalt bestimmt, mit Schwefelsäure so lange gekocht, bis keine Stärke mittels Jodlösung nachgewiesen werden konnte; dann wurde mit Hilfe dargestellter Fehling'scher Lösung der Zuckergehalt bestimmt; weiter wurde dann bis zu dem Punct gekocht, wo mittels Alkohol kein Dextrin mehr zu beobachten war und auch hier der Zuckergehalt festgestellt. Die Operation wurde so vorgenommen, dass, nachdem in eine Quantität kochenden Wassers die abgewogene Schwefelsäure zugebracht worden war, die mit Wasser angerührte Stärke nach und nach unter stetem Kochen der Flüssigkeit zugesetzt wurde; die Neutralisation der Schwefelsäure geschah mit kohlensaurem Baryum. Der Gehalt an Traubenzucker wurde, wie schon erwähnt, mit Hilfe von Fehling'scher Lösung bestimmt, wovon je 10 Cc. 0,3463 Grm. Kupfervitriol enthielten, was genau 0,050 Grm. wasserfreiem Traubenzucker entspricht.

Vorerst ermittelte ich den Wassergehalt der Stärke:

Wasserbestimmung. Angewandte Stärke: 40 Grm.; im Luftbad bei 120° erhitzt ergab einen Wasserverlust: 7,0 Grm. oder 17,5 Proc.

Aschenbestimmung. Angewandte wasserhaltige Stärke; 5,0340 Grm. enthielten nach dem Glühen im Platintiegel weisse Asche: 0,0139 Grm. oder 0,27 Proc.

Zur besseren Uebersicht habe ich die gefundenen Zahlen tabellarisch zusammengestellt und lasse die Belege dafür folgen:

No.	Angewandte Stärke.	Angewandte engl. Schwefelsäure.	Schwefels. in Proc. auf wasserhalt. Stärke.	Zeit des Kochens: bis Stärke verschwunden. (Jodreaction = 0).	Zeit des Kochens: bis Dextrin verschw. (Alkoholreaction = 0).	Gehalt an wasserfreiem Zucker.	Zucker in Proc. auf wasserhaltige Stärke.
1.	40 Grm.	1,2 Grm.	3 Proc.	2h 45m	— —	20,08 Grm.	52 Proc.
2.	"	"	"	— —	7h 30m	26,7	66,7
3.	"	2,4	6	*1h 15m Stärke noch vorhanden	— —	15,7	36,7
4.	"	"	"	— —	3h 0m	30,87	77,2
5.	"	4	10	1h 10m	— —	29,2	73,0
6.	"	"	"	— —	2h 35m	30,9	77,2
7.	"	4	10	*1h 0m Stärke noch vorhanden	— —	25,6	64,0
8.	"	"	"	— —	2h 40m	31,5	78,75

Betrachtet man die gefundenen Resultate, so ersah man, dass bei *grösserem* Gehalt an Schwefelsäure für ein und denselben Zeitpunct, also No. 1 und No. 5 (wo die Stärke verschwunden), und No. 3 und No. 7 (wo noch Stärke vorhanden), alsdann auch der Gehalt an Traubenzucker ein *grösserer* ist; also das Verhältniss von Zucker zu Dextrin abhängig ist von der Quantität der angewandten Schwefelsäure. Ein Verhältniss aber wie 1 : 2, was Musculus gefunden, und was die Formel verlangt, ist selbst bei No. 3, wo noch viel Stärke vorhanden war, nicht zu beobachten; es ist hier schon ungefähr die Hälfte in Traubenzucker (auf wasserfreie Stärke, also 33 Grm. berechnet) verwandelt. Auch ist die Bildung von Traubenzucker noch immer beträchtlich, wo blos noch Dextrin in Lösung, nach No. 2 hat man eine Zunahme von 14,7 Proc. an Traubenzucker. Da die Stützen der Ansicht von Musculus so wenig stichhaltig, so ist es gerathener, wofern man nicht lieber für verschiedenen Gehalt an Schwefelsäure verschiedene Spaltungsformel annehmen will, die einfachere Ansicht über die Bildung des Traubenzuckers „isomere Umwandlung in Dextrin unter Aufnahme von Wasser zu Traubenzucker“ festzustellen; zumal in neuerer Zeit die directe Ueberführung von Dextrin in Traubenzucker durch Kochen mit Schwefelsäure durch Payen bestätigt wurde.

Zum Schluss muss ich noch erwähnen, dass mit der Methode von Anthon (Dingl. polyt. Journ. 151, 217), die Unreinheiten des Handeltraubenzuckers zu bestimmen, keine genauen Resultate zu erlangen waren, was darin zu suchen ist, dass trotz der Fehlerquellen (z. B.

Erwärmen zur Lösung des Zuckers) dieser Methode, die Tabelle bei einer Differenz von 0,06 im specifischen Gewicht einen Unterschied von 35 Proc. Unreinheiten anzeigt (siehe Tabelle von Anthon). Auch steht dieselbe, was Schnelligkeit der Ausführung anlangt, abgesehen von der Genauigkeit der Resultate, der directen Bestimmung des Traubenzuckers mit Fehling'scher Lösung weit nach.

Berlin, den 26. März 1867.

Ueber Oenanthyliden und Capryliden.

Von E. Rubien.

(Ann. Ch. Pharm. 142, 294.)

Die wesentlichsten Resultate der Untersuchung des Verf.'s sind bereits von Limpricht (diese Zeitschr. N. F. 2, 500) mitgetheilt. Das Folgende enthält nur diejenigen Beobachtungen des Verf.'s, die Limpricht's Mittheilung entweder ergänzen oder berichtigen.

Oenanthyliden €_7H_{12} siedet zwischen 106 und 108°, ist ein wasserhelles, leichtflüssiges, intensiv lauchartig riechendes Liquidum, leichter als Wasser, verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell, brennt mit russender Flamme und löst sich leicht in Weingeist, Aether und Benzol. — Brom wirkt mit Heftigkeit darauf ein unter Bildung von $\text{€}_7H_{12}Br_2$, dessen Reindarstellung jedoch nicht gelang. Bei Behandlung mit überschüssigem Brom im Sonnenlicht, so lange sich noch Bromwasserstoff entwickelt, entsteht die Verbindung $\text{€}_7H_{10}Br_4$. Sie wurde mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen, in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und durch Verdunsten des Aethers über Schwefelsäure wieder abgeschieden. So gereinigt, ist sie ein gelbliches, fenchelartig riechendes Oel, schwerer als Wasser, nicht unzersetzt destillirbar, leicht in Aether und Benzol, schwer in Weingeist löslich. Natrium wirkt in der Kälte nicht darauf ein, beim Erwärmen jedoch so heftig, dass Entzündung eintritt. In Benzol gelöst ist die Einwirkung nicht so stürmisch. Weingeistiges Kali zersetzt es beim Kochen langsam unter Abscheidung von Bromkalium, auf Zusatz von Wasser fällt dann ein schwach lauchartig riechendes Oel.

Caprylenbromür $\text{€}_8H_{16}Br_2$ ist leicht löslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Weingeist, schon durch wässerige Natronlauge leicht zersetzbar, so dass letztere zum Waschen des unreinen Productes nur sehr verdünnt anzuwenden ist. Natrium wirkt in der Kälte kaum ein, beim Erwärmen findet plötzlich heftige Reaction unter Abscheidung von Bromnatrium statt.

Bromcaprylen $\text{€}_8H_{15}Br$ entsteht neben wenig Capryliden beim Kochen der vorigen Verbindung mit weingeistigem Kali in offenem Gefäss. Schwach lauchartig riechende Flüssigkeit, etwas schwerer als

Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether und Benzol. Natrium wirkt in der Kälte nicht, in der Wärme heftig ein. Weingeistiges Kali bildet bei anhaltendem Kochen, schneller beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 130° Capryliden. Brom, vorsichtig zu gut abgekühltem Bromcaprylen gesetzt, bildet $C_8H_{15}Br_3$, ein süsslich riechendes Oel. Ueberschüssiges Brom im Sonnenlicht bildet $C_8H_{14}Br_4$.

Capryliden C_8H_{14} siedet bei 133—134°, ist leichter als Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Mit Brom vereinigt es sich mit Heftigkeit zu der Verbindung $C_8H_{14}Br_4$, einem farblosen, angenehm fenchelartig riechenden Oel, das nicht unzersetzt destillirbar, leicht in Aether und Benzol, schwer in Weingeist löslich ist. — Natrium wirkt auf die Benzollösung dieser Verbindung in der Kälte nicht, in der Wärme ziemlich heftig ein. — Beim Erwärmen mit weingeistigem Kali tritt sehr plötzlich Zersetzung ein, so dass zur Vermeidung von Verlusten nur kleine Mengen auf einmal zu diesem Versuch angewandt werden dürfen. Hat man das mit Wasser abgeschiedene Oel nach 6 Stunden mit weingeistigem Kali gekocht, so geht nach dem Entwässern die grösste Menge zwischen 190 und 235° über, alsdann beginnt heftiges Aufschäumen und es bleibt in der Retorte eine theerartige Masse. — Aus dem zwischen 190 und 235° Siedendem wurde durch fractionirte Destillation eine bei 203 bis 205° siedende Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_{11}Br$ abgeschieden, die stark lauchartig riecht, schwerer als Wasser ist und sich leicht in Weingeist, Aether und Benzol löst. — Von Natrium wird sie in der Kälte nicht, beim Erwärmen mit Heftigkeit zersetzt. Brom entwickelt daraus Bromwasserstoff.

Es gelang dem Verf. nicht, aus der unter 190° siedenden Flüssigkeit, welche bei der Darstellung der Verbindung $C_8H_{11}Br$ erhalten war, den Kohlenwasserstoff C_8H_{10} abzuscheiden.

Ueber ein Chlorderivat des Toluols.

Von O. Pieper.

(Ann. Ch. Pharm. 142, 304.)

Aus dem mit überschüssigem Chlor behandelten Toluol setzen sich beim Stehen Krystalle ab, die nach dem Abpressen und mehrmaligen Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff ziemlich grosse, vollkommen durchsichtige farblose Prismen bilden. Sie schmelzen bei 150° und erstarren erst wieder in viel niedrigerer Temperatur; bei stärkerem Erhitzen im Probirröhrchen destilliren sie scheinbar unzersetzt, das Destillat erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. In Wasser sind sie nicht, in kaltem Weingeist schwer, in heissem etwas leichter, noch leichter in Aether und in der Wärme in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_7H_8Cl_8$. — Die-

selbe oder eine isomere Verbindung ist schon von Deville (Ann. Ch. Pharm. 44, 304) beobachtet. — Wasser oder Weingeist lässt die Verbindung selbst bei 16 stündigem Erhitzen auf 200° fast unverändert. — Durch concentrirtes weingeistiges Natron erfährt die Verbindung leicht Zersetzung, die bei 12 stündigem Erhitzen auf 110° fast vollständig ist. Beim Vermischen mit Wasser fällt ein braunes Oel, das Krystalle der ursprünglichen Verbindung absetzt, wenn nicht hinreichend lang erhitzt wurde. Die wässerige Lösung giebt auf Zusatz von Salzsäure eine geringe Menge einer krystallisirbaren Säure, die bei 203° schmilzt, in Wasser schwer, in Alkalien und Weingeist leicht löslich ist, und sich aus letzterem in schönen, büschelförmig vereinigten Nadeln absetzt. Die geringe Menge erlaubte nur eine Chlorbestimmung, die 37,6 Proc. Chlor gab; Verf. hält die Säure für Bichlordracylsäure $C_7H_4Cl_2O_2$, welche 37,2 Proc. Chlor verlangt.

Zur Reinigung des erwähnten braunen Oels wird dasselbe mit wenig kaltem Aether geschüttelt, der die Krystalle der Verbindung $C_7H_6Cl_8$ ungelöst lässt. Die nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Flüssigkeit destillirt fast vollständig zwischen 280 und 290°, ist dann farblos und von nicht unangenehmem Geruch. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_7H_4Cl_4$. Früher beschriebene Verbindungen von derselben Zusammensetzung weichen in ihren Eigenschaften von der vorliegenden wesentlich ab. (Vergl. Kekulé's Lehrb. 2, 561, auch diese Zeitschr. N. F. 2, 282.) Verf. schliesst mit der Bemerkung: „Die Entstehung von $C_7H_4Cl_4$ aus $C_7H_6Cl_8$ bei Behandlung mit weingeistigem Natron erfolgt nach der Gleichung:

$$C_7H_6Cl_8 + 4NaHO = C_7H_4Cl_4 + 4NaCl + 3H_2O + O,$$

und der dabei auftretende Sauerstoff wirkt dann oxydirend unter Bildung der Bichlordracylsäure."

Ueber Trichlordracylsäure.

Von Paul Janasch.

(Ann. Ch. Pharm. 142, 301.)

Limpricht's festes, bei 75—76° schmelzendes Trichlortoluol (diese Zeitschr. N. F. 2, 281) wird von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure nur dann zu Trichlordracylsäure oxydirt, wenn die Schwefelsäure mit nicht mehr als dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist; dabei geht gleichzeitig eine andere Zersetzung vor sich, bemerkbar an dem fortwährend in bedeutender Menge frei werdenden Chlor. Bei einem Versuch wurden aus 12 Grm. reinem Trichlortoluol, die mit 48 Grm. chromsaurem Kalium, 55 Grm. Schwefelsäure und dem gleichen Volum Wasser 24 Stunden lang am umgekehrten Kühler gekocht wurden, 2,5 Grm. Trichlordracylsäure erhalten, und es waren

noch 2 Grm. Trichlörtoluol unzersetzt geblieben. — Zur Abscheidung der Trichlordracylsäure verdünnt man die gekochte Mischung mit Wasser, destillirt das unzersetzte Trichlortoluol mit den Wasserdämpfen ab, filtrirt den Destillationsrückstand und kocht das Ungelöste nach dem Zerreiben wiederholt sehr anhaltend mit Sodalösung aus. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure die Säure, welche zur Reinigung einigemal aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

Die Trichlordracylsäure $\mathrm{\Theta_7H_3Cl_3\Theta_2}$ krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen glänzenden Nadeln, die nach dem Abpressen und Trocknen eine zusammenhängende atlasglänzende Masse bilden. Schmelzpunct 160°, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, kaum in kaltem, sehr schwer in heissem Wasser, aus welchem sie sich beim Erkalten sofort abscheidet. — Das Baryumsalz krystallisirt in langen Nadeln, die schon über Schwefelsäure Wasser verlieren, bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $\mathrm{(\Theta_7H_2Cl_3\Theta_2)_2Ba}$ besitzen. — Das Silbersalz ist ein voluminöser Niederschlag.

Ueber das Neurin.

Von Adolf Baeyer.

(Ann. Ch. Pharm. 142, 322.)

Verf. findet bei der Fortsetzung seiner Versuche über das Neurin (diese Zeitschr. N. F. 3, 98), dass dasselbe Trimethyloxäthyl-Ammoniumoxydhydrat $\mathrm{N\Theta_5H_{15}\Theta_2 = \left.{N(\Theta H_3)_3[\Theta_2H_4(H\Theta)]} \atop {H}\right\}\Theta}$ ist.

Die früher erwähnten Analysen des Platindoppelsalzes zeigten keine Uebereinstimmung unter einander; der Grund davon ist in der Natur dieses Salzes, vermuthlich in einem wechselnden Wassergehalt, welcher bei der zum Trocknen angewandten Temperatur nicht entfernt werden konnte, zu suchen. Das Golddoppelsalz dagegen liefert mit der Formel $\mathrm{N\Theta_5H_{14}\Theta Cl,AuCl_3}$ sehr gut stimmende Zahlen. Das Salz fällt, wie Liebreich schon beobachtet hat, durch Goldchlorid aus einer nicht zu verdünnten salzsauren Neurinlösung als gelber, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, der sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht mit gelber Farbe löst und beim Abkühlen in schönen glänzenden gelben Nadeln krystallisirt. Bei langsamem Verdunsten krystallisirt das Salz in langen, deutlich ausgebildeten Prismen. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das jodwasserstoffsaure Neurin ist $\mathrm{N(\Theta H_3)_3[\Theta_2H_4(\Theta H)]J}$. Erhitzt man aber Neurin mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure, so wird Wasser eliminirt, und es entsteht das bereits (a. a. O.) beschriebene Jodid $\mathrm{N(\Theta H_3)_3(\Theta_2H_4J)J}$. Die durch Erhitzen mit Silberoxyd aus letzterem

Jodid abgeschiedene Base liefert ein Golddoppelsalz, welches dem des Neurins dem Ansehen nach vollständig gleicht, aber in der Zusammensetzung davon verschieden ist. Letztere entspricht der Formel $N\Theta_5H_{12}Cl,AuCl_3 = N(\Theta H_3)_3(\Theta_2H_3)Cl,AuCl_3$. Demnach wird aus dem Jodid $N(\Theta H_3)_3(\Theta_2H_4J)J$ durch Silberoxyd nicht mehr eine Oxäthylverbindung — d. i. Neurin —, sondern die entsprechende Vinylverbindung abgeschieden. Danach ist die frühere Angabe des Verf.'s zu berichtigen. Das Platinsalz dieser Vinylverbindung fand Verf. früher $N_2\Theta_{10}H_{26}\Theta Cl_2,PtCl_4$ zusammengesetzt; er ist der Ansicht, dass dieses Salz ein Molecül Krystallwasser enthält, also

$$2N(\Theta H_3)_3(\Theta_2H_3)Cl,PtCl_4 + H_2\Theta$$

ist. — Mit Jodwasserstoff liefert die Oxäthylbase viel leichter die Verbindung $N\Theta_5H_{13}J_2$, als dies die Vinylbase thut.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich, dass man aus dem Neurin die von Hofmann synthetisch dargestellte Vinylverbindung gewinnen kann, dass es aber nicht gelingt, umgekehrt aus der letzteren das Neurin zu erhalten, da Silberoxyd nicht die Gruppe $H\Theta$ an die Stelle von J einführt, sondern HJ entzieht. Die früher vom Verf. angekündigte Synthese des Neurins ist also factisch noch nicht ausgeführt. Verf. vermuthet, dieselbe möge vielleicht durch Einwirkung anderer Metalloxyde, z. B. von Barythydrat auf die Jodverbindung gelingen; oder aber die von Würtz durch Addition von Ammoniak zu Aethylenoxyd erhaltene Base $N\Theta_2H_7\Theta = NH_2[\Theta_2H_4(\Theta H)]$ werde durch Behandlung mit Jodmethyl jodwasserstoffsaures Neurin $N(\Theta H_3)_3[\Theta_2H_4(\Theta H)]J$ liefern.

Um endlich jeden Zweifel zu heben, ob das in der Goldverbindung des Neurins gefundene Wasser mit dem Kohlenstoff in Verbindung ist, oder nur die Rolle von Krystallwasser spielt, wurde die Einwirkung von Acetylchlorür auf Neurin untersucht. — Reibt man ganz trocknes salzsaures Neurin mit Acetylchlorür zusammen, so verwandelt es sich in eine syrupartige Masse. Diese wurde nach dem Verjagen des überschüssigen Acetylchlorürs in Wasser gelöst; die Lösung gab mit Goldchlorid einen Niederschlag, der heller ist als das Neuringoldsalz, viel schwerer löslich in kaltem und in heissem Wasser, und aus letzterem sich in Körnern oder warzenförmig vereinigten Prismen abscheidet, die beim Erhitzen zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel des Golddoppelsalzes des Acetyl-Neurins $N(\Theta H_3)_3(\Theta_2H_4.O.\Theta_2H_3\Theta)Cl,AuCl_3$. — Platinchlorid giebt mit dem salzsauren Acetyl-Neurin eine leichter krystallisirende, schwerer lösliche Verbindung wie mit dem salzsauren Neurin, die aber aus Mangel an Material nicht weiter untersucht wurde.

Ueber eine neue Bildungsweise der Methylsalicylsäure.

Von Carl Graebe.

(Ann. Ch. Pharm. 142, 327.)

Die Uebereinstimmung in dem chemischen Verhalten der Hydroxylgruppe im Phenol und Gaultheriaöl veranlasste den Verf. zu versuchen, ob, analog der von Kolbe und Leutemann entdeckten Synthese der Salicylsäure, durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf den Salicylsäure-Methyläther eine Oxyphtalsäure entstehe. Dies ist nicht der Fall; leitet man in erwärmtes Gaultheriaöl Kohlensäure und trägt Natrium in Stücken ein, so bildet sich Salicylsäure und Methylsalicylsäure. Zur Bildung der letzteren wirkt die Kohlensäure nicht mit; Verf. hat sie ebenso gut erhalten durch blose Einwirkung von Natrium auf Gaultheriaöl. — In der Kälte entsteht dadurch gaultheriasaures Natrium, von welchem Verf. früher (diese Zeitschr. N. F. 2, 556) nachgewiesen hat, dass es Natriumsalicylsäure-Methyläther $\text{C}_6\text{H}_4\begin{cases}\text{ONa}\\ \text{CO}_2\text{CH}_3\end{cases}$ ist. Am leichtesten wird diese Verbindung erhalten durch Lösen von Natrium in einer Mischung von Aether und Gaultheriaöl, wobei sie sich als krystallinisches, in Aether wenig lösliches Pulver ausscheidet. Durch Behandlung von Gaultheriaöl mit Natronhydrat ist sie schwer rein zu erhalten. — Anders wirkt Natrium in der Hitze auf Gaultheriaöl. Letzteres wurde in einer mit einem aufsteigenden Kühler verbundenen Retorte auf 200—220° erhitzt, und soviel Natrium eingetragen, als sich bei längerem Erhitzen während 2—3 Stunden löste. Dann wurde das nicht in Reaction getretene Gaultheriaöl abdestillirt, der Rückstand mit wässerigem kohlensaurem Natrium behandelt, welches noch Gaultheriaöl ungelöst lässt, dagegen Salicylsäure und Methylsalicylsäure löst. Sie wurden mit Salzsäure abgeschieden und mit Kalkmilch behandelt, wodurch unlösliches calciumsalicylsaures Calcium und lösliches methylsalicylsaures Calcium entsteht. Die aus letzterem abgeschiedene Methylsalicylsäure schmolz bei 98,5°, wurde durch Eisenchlorid nicht gefärbt und stimmte in Ansehen und Zusammensetzung mit der vom Verf. früher beschriebenen Methylsalicylsäure völlig überein. Aus 110 Grm. Gaultheriaöl und 12 Grm. Natrium wurden 18 Grm. Methylsalicylsäure erhalten. — Neben dem methylsalicylsauren Natrium entstand eine geringe Menge von methylsalicylsaurem Methyl, das mit dem überschüssigen Gaultheriaöl abdestillirte, von diesem durch Natronlauge, in welcher es sich in der Kälte nicht löst, getrennt wurde, und durch Kochen mit Natronlauge Methylsalicylsäure lieferte, deren Schmelzpunct bestimmt wurde. — Bezüglich der Erklärung, die Verf. von dem bei der Bildung der Methylsalicylsäure aus Gaultheriaöl stattfindenden Process giebt, verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Ueber Hydrophtalsäure.

Von C. Graebe und O. Born.

(Ann. Ch. Pharm. 142, 330.)

Die Darstellung der Hydrophtalsäure (diese Zeitschr. N. F. 2, 199) gelingt besser in concentrirter Lösung als in verdünnter. Die Verf. fanden folgendes Verfahren am vortheilhaftesten: 1 Thl. Phtalsäure und 1 Thl. krystallisirte Soda werden in 8 Thln. Wasser gelöst, dann in die Lösung festes Natriumamalgam eingetragen. Die Einwirkung wird bald sehr träge, Zusatz von Essigsäure beschleunigt sie etwas, vermehrt aber den Verbrauch an Natriumamalgam. Sobald das Amalgam zerflossen ist, giebt man neues hinzu, bis eine herausgenommene Probe frei von Phtalsäure ist. Man erkennt dies daran, dass mit essigsaurem Blei kein in Essigsäure unlöslicher Niederschlag mehr entsteht, indem hydraphtalsaures Blei in Essigsäure löslich, während phtalsaures Blei unlöslich ist. Die Vollendung der Reaction erfordert 8—14 Tage; man neutralisirt dann die braun gewordene Flüssigkeit zum grössten Theil mit Salzsäure, filtrirt von einer gewöhnlich in geringer Menge sich ausscheidenden braunen Substanz ab, und fällt aus dem Filtrat durch weitern Zusatz von Salzsäure die Hydrophtalsäure, die Mutterlauge giebt beim Eindampfen noch eine geringe Menge derselben. Die grau gefärbte Säure wird durch Umkrystallisiren mit Thierkohle farblos. Die Ausbeute beträgt 70—80 Proc. der theoretischen Menge.

Aus der heiss gesättigten Lösung scheidet sich die Hydrophtalsäure beim Erkalten in harten, tafelförmigen Krystallen aus, die sich meist zu Krusten vereinigen. Nach Rammelsberg's Bestimmung gehören dieselben zum zwei- und eingliedrigen System und bestehen aus rhombischen Prismen, von etwa 100° und 80° (die unvollkommene Ausbildung und Krümmung mancher Flächen gestattet keine genaue Messung). Die scharfen Kanten sind stark abgestumpft, wodurch sie ein tafelförmiges Aussehen erhalten, auf den stumpfen Kanten ist eine Zuschärfung aufgesetzt mit schieflaufender Endkante, welche von einer schiefen Endfläche gerade abgestumpft wird. Die Steigung der letzteren zu einer Zuschärfungsfläche beträgt 105°. Die Krystalle sind nach der Endfläche spaltbar. 100 Thl. kaltes Wasser lösen 0,98 Thl. Hydrophtalsäure, 100 Thl. kochendes dagegen 7,3 Thl.; in Alkohol löst sie sich ziemlich leicht, in Aether schwierig. — Die Lösungen reagiren stark sauer und zersetzen die kohlensauren Salze. Die Säure ist krystallwasserfrei, an der Luft vollkommen beständig, lässt sich bis 200° erhitzen, ohne ihren Glanz zu verlieren. Die Analyse der bei 125° getrockneten Säure führt zu der Formel $\Theta_8H_8\Theta_4$.

Die Alkali- und Barytsalze werden durch Hydrophtalsäure nicht gefällt; Chlorcalcium erzeugt in concentrirten Lösungen der Säure, besonders beim Erwärmen, einen in Säuren leicht löslichen Niederschlag. — Eisenchlorid fällt hydrophtalsaure Salze braun, Kupfervitriol hell-

grün; neutrales, sowie basisch-essigsaures Blei geben weisse, in Wasser unlösliche, in Essigsäure, sowie im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliche Niederschläge. — Quecksilberoxydulsalze erzeugen, selbst in sehr verdünnten Lösungen der Hydrophtalsäure, eine weisse Fällung, die sich beim Kochen grau färbt; Quecksilberchlorid giebt keinen Niederschlag, aber beim Kochen scheidet sich Quecksilberchlorür aus. In der Lösung der freien Säure entsteht durch salpetersaures Silber keine Fällung, in den Lösungen der Salze dagegen ein weisser Niederschlag, ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Säuren. Er färbt sich leicht schwarz, besonders beim Kochen; ist überschüssiges Ammoniak zugegen, so scheidet sich beim Erwärmen Silber in Form eines Spiegels an der Gefässwand ab.

Die Hydrophtalsäure ist zweibasisch; die sauren Salze krystallisiren leichter als die neutralen.

Das *neutrale Kaliumsalz,* erhalten durch Sättigen der Säure mit Kaliumcarbonat, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich, konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Das *neutrale Natriumsalz* löst sich leicht in Wasser, krystallisirt schwer.

Das *saure Natriumsalz*, durch Zusatz der entsprechenden Menge von Säure zu dem neutralen Salz erhalten, krystallisirt aus concentrirter Lösung in schönen, stark glänzenden, zu Kugeln vereinigten Blättern. Sehr leicht in Wasser, auch in Alkohol löslich.

Das *Ammoniumsalz* krystallisirt ziemlich leicht aus der durch Sättigen der Säure mit Ammoniak erhaltenen Lösung; leicht in Wasser, etwas weniger leicht in Alkohol löslich.

Das *neutrale Baryumsalz* $\text{Є}_8H_6\text{Θ}_4\text{Ba}$, mittelst Baryumcarbonat erhalten, scheidet sich beim Eindampfen der Lösung in perlmutterglänzenden Häutchen aus, die leicht in warmem Wasser, weniger in kaltem löslich sind; 100 Thl. des letzteren nehmen 1,9 Th. Salz auf. Alkohol fällt es aus der wässrigen Lösung in Form eines wolkigen Niederschlags.

Das *saure Baryumsalz* $(\text{Є}_8H_7\text{Θ}_4)_2\text{Ba} + H_2\text{Θ}$ scheidet sich aus heiss gesättigter Lösung in kleinen sternförmig gruppirten Krystallen aus, die bei 120—130° ihr Krystallwasser verlieren, sich leicht in Wasser, kaum in Alkohol lösen.

Das *neutrale Calciumsalz* $\text{Є}_8H_6\text{Θ}_4\text{Єa}$ entsteht durch Neutralisiren der Säure mit Calciumcarbonat oder durch Fällen eines neutralen hydrophtalsauren Alkalis mit Chlorcalcium, ist in Wasser ziemlich schwer löslich, krystallisirt in undeutlichen Krystallen.

Das *saure Calciumsalz* $(\text{Є}_8H_7\text{Θ}_4)_2\text{Єa}$ ist in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich.

Das *neutrale Magnesiumsalz,* erhalten durch Sättigen der Säure mit Magnesiumcarbonat, ist in Wasser sehr löslich, die Lösung trocknet zu einer amorphen gummiartigen Masse ein.

Das *neutrale Kupfersalz* bildet ein grünes, in Wasser wenig lösliches Pulver, entweder durch Eintragen von Kupferoxyd in die Lö-

sung der Säure, oder durch Fällen eines Alkalisalzes mit Kupfervitriol zu erhalten.

Das *neutrale Bleisalz* $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{Pb}$ wird als schweres krystallinisches Pulver durch Fällen einer Hydrophtalsäurelösung mit essigsaurem Blei erhalten; in Wasser kaum, in verdünnter Essigsäure leicht löslich. Aus der Lösung in Essigsäure scheidet es sich beim Verdunsten in Krystallkrusten aus.

Das *Silbersalz* entsteht durch Fällung des neutralen Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber als weisses, sehr lichtempfindliches Pulver, dessen Lösung beim Kochen schwarz wird und aus der sich besonders leicht bei Gegenwart von freiem Ammoniak Silber ausscheidet.

Umsetzungen der Hydrophtalsäure. — Beim Erhitzen mit Natronkalk zerfällt die Säure nach der Gleichung:

$$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2.$$

Das auftretende Benzol, durch Siedepunct und Analyse als solches erkannt, enthielt nur geringe Mengen eines höher siedenden Körpers, der denselben Geruch nach Geranium besitzt, wie die bei der Reduction von Phenol durch Zinkstaub neben Benzol auftretenden Substanzen (diese Zeitschr. N. F. 3, 90).

Bei gelindem Erwärmen eines Gemisches von einem Molec. Hydrophtalsäure mit 2 Molec. Phosphorsuperchlorid entstehen Benzoylchlorid, Phosphoroxychlorid, Salzsäure und Kohlenoxyd nach der Gleichung:

$$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 + 2\text{PCl}_5 = \text{C}_7\text{H}_5\text{OCl} + 2\text{POCl}_3 + 3\text{HCl} + \text{CO}.$$

Zum Nachweis des Kohlenoxyds wurden die auftretenden Gase über Quecksilber aufgefangen und die Salzsäure durch Natronlauge absorbirt. Das rückständige Gas brannte mit blauer Flamme und wurde von Kupferchlorür-Lösung vollständig absorbirt.

Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure verlaufen zwei verschiedene Processe neben einander. Ein Theil der Säure reducirt Schwefelsäure zu schwefliger Säure, und wird dabei selbst zu Phtalsäure oxydirt, die dann durch weitere Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure in Phtalsäureanhydrid übergeht. Ein anderer Theil der Hydrophtalsäure zerfällt in Benzoësäure, Kohlenoxyd und Wasser nach der Gleichung:

$$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}.$$

Das Kohlenoxyd wurde, wie bei dem vorigen Versuche erkannt.

Tropft man zu einer Lösung von Hydrophtalsäure Brom, so verschwindet dessen Farbe sofort; erwärmt man die Lösung, nachdem man soviel Brom zugegeben, dass die Flüssigkeit schwach gefärbt bleibt, so entwickelt sich reichlich Kohlensäure. Bei der Destillation der rückständigen Flüssigkeit geht mit den Wasserdämpfen Benzoësäure über:

$$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 + \text{Br}_2 = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 + 2\text{HBr} + \text{CO}_2.$$

Neben Benzoësäure entsteht noch Phtalsäure durch die oxydirende Wirkung des Broms.

Schmelzendes Kalihydrat bildet aus Hydrophtalsäure Benzoësäure, Kohlensäure und Wasserstoff:

$$C_8H_8O_4 = C_7H_6O_2 + CO_2 + H_2.$$

Sehr verdünnte Salpetersäure (1 Thl. Säure von 1,42 sp. Gew. und 8—10 Thl. Wasser) oxydirt beim Erwärmen die Hydrophtalsäure unter Bildung von Benzoësäure, Kohlensäure und etwas Phtalsäure. Ebenso wirkt chromsaures Kalium und Schwefelsäure. Beim Erhitzen über 200° schmilzt die Hydrophtalsäure, während gleichzeitig Wasser entweicht, zu einer bernsteingelben Flüssigkeit; bei stärkerem Erhitzen bläht sich dieselbe auf, es geht ein gelbes, in der Vorlage erstarrendes Oel über und in der Retorte bleibt eine leichte Kohle. Das Destillat war durch Sublimation nicht zu reinigen, durch Umkrystallisiren aus alkoholfreiem Aether dagegen wurden neben einem schmierigen Oel farblose Krystalle von Phtalsäureanhydrid erhalten. Sie sublimirten beim Erhitzen in schönen langen Nadeln, zeigten die Zusammensetzung des Phtalsäureanhydrids und dessen Schmelzpunct 129°. (Den Schmelzpunct des Phtalsäureanhydrids, den Laurent zu 105° angiebt, fanden die Verf. bei direct aus Phtalsäure dargestelltem Anhydrid stets bei 129°; wiederholtes Sublimiren änderte ihn nicht.)

Bei einem Versuch den Aether der Hydrophtalsäure durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung der Säure darzustellen, bildete sich Benzoësäureäther. Die Verf. vermuthen, dass neben demselben Ameisensäureäther entstehe nach der Gleichung:

$$C_8H_8O_4 + 2C_2H_6O = C_7H_5O_2.C_2H_5 + CHO_2C_2H_5 + 2H_2O$$

Dem Benzoësäureäther war etwas Phtalsäureäther beigemengt, wahrscheinlich in Folge einer Verunreinigung der angewandten Hydrophtalsäure mit Phtalsäure. (Der Phtalsäureäther, über welchen nur Laurent's Angabe vorliegt, dass beim Behandeln von Phtalsäure mit Alkohol und Salzsäure ein schweres Oel entstehe, ist nach den Versuchen der Verf. ein farb- und geruchloses Oel, das bei 288° (corr. 295°) destillirt. Unter den Umständen, unter welchen aus Hydrophtalsäure Benzoësäureäther entsteht, entsteht letzterer aus Phtalsäure nicht.) — Es misslang den Verf. zu der Phtalsäure mehr als 2 At. Wasserstoff zu addiren. Einwirkung von Natriumamalgam in der Hitze oder in saurer Lösung liefert nur eine braune, harzige, nicht weiter untersuchte Masse.

Darstellung von reinem salpetrigsauren Kali. Von E. T. Chapman. — Der Verf. bereitet zuerst salpetrigsaures Amyl durch Sättigen von Amylalkohol mit salpetriger Säure (aus Salpetersäure mit arseniger Säure). Das rohe Product wird mit wässriger Kalilauge gewaschen, getrocknet und destillirt, wobei alles über 100° Uebergehende beseitigt wird. Der Aether wird dann mit alkoholischem Kali (auf 5 Thl. Aether 2 Thl. Kalihydrat in etwa

80proc. Alkohol gelöst) ungefähr eine Stunde gelinde erwärmt. Man erhält eine reichliche Krystallisation von reinem salpetrigsauren Kali, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und im Wasserbade getrocknet wird. Es ist bei dieser Darstellungsweise besonders darauf zu achten, dass kein Ueberschuss und eine frisch bereitete alkoholische Lösung des Kalihydrats angewandt wird. (Laboratory, April 27, 1867, 56.)

Ueber die Einwirkung von übermangansaurem Kali auf einige Metalle. Von W. B. Giles. — Metallisches Zink kann in einer Lösung von übermangansaurem Kali monatelang aufbewahrt werden, ohne sich zu oxydiren, Quecksilber dagegen wird rasch und schon nach kurzer Zeit vollständig oxydirt. Die Lösung entfärbt sich und enthält dann freies Kalihydrat. Setzt man von Neuem übermangansaures Kali zu, so gelingt es leicht, namentlich beim Umschütteln, das ganze Quecksilber zu oxydiren. Der pulverige Niederschlag besteht aus braunem Manganoxyd und schwarzem Quecksilberoxydul. Die Einwirkung ist viel rascher, wenn das Quecksilber mit der Lösung gekocht wird, und in diesem Falle scheint sich auch eine gewisse Menge von Quecksilberoxyd zu bilden. Auf metallisches Silber wirkt die Lösung von übermangansaurem Kali nur schwach ein. Bisweilen wurde das reine Silber oberflächlich oxydirt, bisweilen aber fand gar keine Einwirkung statt. Auf metallisches Kupfer wirkt die Lösung selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° nicht ein.

Aluminium und Magnesium werden in der Kälte nicht angegriffen. Nach langem Sieden bildet sich braunes Manganoxyd, aber die Lösung wird nur äusserst wenig entfärbt. Thallium zersetzt schon in der Kälte allmälig das übermangansaure Kali. (Chem. News. April 26, 1867, 204.)

Ueber die Einwirkung von Zink auf Phosphorchlorür und Jodäthyl. Von E. Th. Chapman und M. H. Smith. — In der Hoffnung Triphosphamine zu erhalten, erhitzten die Verf. Zink, Jodäthyl und Phosphorchlorür in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade. Erst nach 8—9 Stunden begann die Einwirkung. Der Röhreninhalt wurde orangefarben und das Zink bedeckte sich mit einem braunen Körper. Beim Erkalten bildete sich zwischen den Zinkstücken eine reichliche Menge orangefarbener oder fast scharlachrother Krystalle. Beim Erhitzen der Röhre lösten sich diese sofort wieder auf Durch Umkehren der Röhre wurde jetzt die Flüssigkeit von dem Zink abgegossen und die Röhre erkalten gelassen. Die Krystalle erschienen wieder und waren jetzt frei von Zink. Sie wurden herausgenommen und in einem Strom trockner Kohlensäure getrocknet. Die Analyse ergab, dass sie reines *Phosphorbioxyd* waren. Der Röhreninhalt gab nach der Entfernung der Krystalle und der Mutterlauge beim Behandeln mit Wasser ein Gas, welches frei von Phosphor war und alle Eigenschaften des Aethylwasserstoffs besass. Gleichzeitig entstand eine braune Substanz, welche nach dem Abfiltriren Zink enthielt und beim Kochen mit Kali oder bei langem Erhitzen mit Wasser Phosphorwasserstoff entwickelte. Das Filtrat von dieser Substanz enthielt Chlorzink und eine Spur von Jodzink. Triäthylphosphin hatte sich bei dieser Reaction nicht einmal spurenweise gebildet. (Laboratory, April 13, 1867, 22.)

Qualitative Trennung von Eisen, Thonerde und Chrom. Von F. S. Barff. — Der Verf. findet, dass das gewöhnliche Verfahren, die gefällten Oxyde mit Soda und Salpeter zu schmelzen, oft sehr unsichere Resultate ergiebt und empfiehlt die Oxydation des Chromoxyds mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali zu bewirken. Die gefällten, sorgfältig ausgewaschenen und getrockneten Oxyde werden in starker Salpetersäure gelöst und die Lösung unter zeitweiligem Zusatz von chlorsaurem Kali einige Zeit im Sieden gehalten, bis die Oxydation beendigt ist. In der Regel ist dieses

nach 4—5 Minuten der Fall. Die Gegenwart von Wasser verzögert die Oxydation. Auf diese Weise wird *alles* Chromoxyd in Chromsäure verwandelt. Nach der Behandlung mit Kali, um Eisen und Mangan zu fällen, kann die Thonerde durch Salmiak und Ammoniak und die Chromsäure durch Chlorbaryum oder salpetersauren Baryt niedergeschlagen werden.
(Laboratory, April 20, 1867, 39.)

Organische Verunreinigungen in dem Wasser der Städte. Von J. A. Wanklyn. — Der Verf. zeigt, dass die in neuerer Zeit häufig angewandte Methode zur Bestimmung der organischen Bestandtheile im Wasser — Verdunsten des Wassers und Ausführung einer Elementaranalyse mit dem Rückstand — vollständig unrichtige Resultate giebt, weil ein grosser Theil dieser organischen Bestandtheile beim Verdunsten zersetzt und verflüchtigt wird. Die schädlichen organischen Verunreinigungen sind stickstoffhaltig und diese geben beim Verdunsten des Wassers den Stickstoff in Form von Ammoniak ab. Der Verf. glaubt deshalb, dass man ein richtiges Mass für die schädlichen Bestandtheile des Wassers erhält, wenn man ein bestimmtes Volumen desselben aus einer Retorte destillirt und im Destillate das Ammoniak bestimmt. (Laboratory, May 11, 1867, 98.)

Neue Probe, um Citronensäure und Weinsäure zu unterscheiden. Von E. T. Chapman und M. H. Smith. — Fügt man ein citronensaures Salz zu einer stark alkalischen Lösung von übermangansaurem Kali und erhitzt zum Sieden, so wird die Lösung allmälig grün und behält diese Farbe bei weiterem Erhitzen. Wird aber statt des citronensauren ein weinsaures Salz hinzugesetzt, so scheidet sich sofort Mangansuperoxyd ab. Es folgt hieraus, dass die Citronensäure nicht im Stande ist, die Mangansäure in alkalischer Lösung zu reduciren, während die Weinsäure dieses mit der grössten Leichtigkeit thut. Ein mangansaures Salz ist wahrscheinlich zu dieser Probe noch besser geeignet als ein übermangansaures. Die Lösung muss aber auch dann sehr stark alkalisch sein.
(Laboratory, April 20, 1867, 39).

Ueber die chemischen Bestandtheile der Nebennieren. Von Dr. J. Holm. — Die frisch gesammelten Nebennieren wurden mit Glaspulver zerrieben und mit dem etwa doppelten Volum starken Weingeist digerirt, die Flüssigkeit abgepresst und filtrirt und endlich der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand wurde mit neutralem essigsaurem Blei gefällt, das braungelbe Filtrat mit Bleiessig versetzt und die von dem nach 12 Stunden abgeschiedenen Niederschlage (A) abfiltrirte Lösung mit Kupferacetat gekocht. Der hierbei entstehende Niederschlag (B) enthielt etwas Kupferoxydul, die von ihm abfiltrirte Flüssigkeit (C) war schmutzig purpurfarben. — Der Bleiniederschlag (A) enthielt keine Harnsäure und lieferte eine reichliche Menge Inosit. — Der Kupferniederschlag (B) war frei von Xanthin, enthielt aber ziemlich viel Hypoxanthin. — Das purpurfarbene Filtrat (C) wurde zunächst durch Schwefelwasserstoff von den Metallen befreit und dann im Wasserbade eingedampft. Dabei schied sich ein Farbstoff als violette Haut ab, das Filtrat davon lieferte Taurin und Kügelchen, die vielleicht Leucin sein konnten. Der violette Farbstoff zeigte sich unlöslich in Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, Alkalien lösten ihn nur wenig, angesäuertes Wasser löste ihn leicht — Diese sauren Lösungen sind gelb, lassen aber auf Zusatz von Ammoniak den Farbstoff wieder in violetten Flocken niederfallen. Der Verf. glaubt, dass in den Nebennieren nur ein Chromogen enthalten sei, das durch oxydirende Einflüsse violett wird. Bei der oben beschriebenen Darstellung war das Chromogen oxydirt durch das Kochen mit dem Kupferacetat, ein Theil des Kupfers war ja dabei in Kupferoxydul übergegangen. (J. pr. Chem. 100, 150.)

Ueber die Sättigungscapacität der Ueberjodsäure. Von C. H. Lautsch. — Die bedeutenden Verschiedenheiten in den Ansichten früherer Forscher über die Basicität der Ueberjodsäure veranlassten den Verf. diese früheren Arbeiten zu wiederholen und einige neue Salze darzustellen. — Die Säure selbst erhält man am besten, wenn man auf das Silbersalz von der Zusammensetzung $AgO.JO_7$ Wasser einwirken lässt; es bildet sich dann ein Silbersalz von der Formel $2AgO.JO_7.3HO$ unter Freiwerden von Ueberjodsäure, die aus der Lösung nachher leicht in Krystallen zu erhalten ist. — Die Salze stellte der Verf. entweder dar durch Neutralisation der kohlensauren Verbindungen der Metalle mit Ueberjodsäure oder durch Wechselzersetzung unter Anwendung einer salpetersauren Lösung von überjodsaurem Natron. Hierbei scheiden sich die meisten Salze als unlösliche Niederschläge ab, zuweilen bleiben sie in der Salpetersäure gelöst und werden dann durch Ammoniak gefällt. — Der Verf. giebt folgende Zusammenstellung der bisher bekannten Ueberjodsäureverbindungen:

Silbersalze: $4AgO.JO_7$; $5AgO.2JO_7$; $2AgO.JO_7.3HO$; $2AgO.JO_7HO$; $AgO.JO_7$.

Der Formel $5RO.JO_7$ entsprechen die Salze von Hg, Hg_2, Ba, Sr, Ca.
„ $4RO.JO_7.HO$ entsprechen die Salze von Cu und Zn.
„ $7RO.2JO_7.3HO + 15HO$ entspricht das Cobaltoxydulsalz.
„ $3RO.2JO_7.2HO$ entspricht das Bleisalz.
„ $5RO.2JO_7.5HO$ entsprechen Salze von Ba, Ca, Sr.
„ $2RO.JO_7.3HO$ „ „ „ Na, K, Mg, Ba, Sr, Ca.
„ $3RO.2JO_7 \cdot 7HO$ entspricht das Zinksalz von Langlois.
„ $BO.JO_7.4HO$ entsprechen Salze von Na und NH_4.

Die Säure selbst bildet das Hydrat $JO_7.5HO$.

Die Zusammensetzung des Ueberjodsäurehydrates spricht dafür, dass die Säure fünfbasisch ist und die Constitution der meisten Salze unterstützt diese Annahme. Nur die Silbersalze weichen ab, von ihnen entspricht nur eines ($2AgO.3HO.JO_7$) der obigen Annahme. Vielleicht kann man die übrigen Silbersalze als basische betrachten. Eine endgültige Entscheidung über die Basicität der Ueberjodsäure glaubt der Verf. erst erwarten zu können, wenn es gelungen ist organische Alkohol- oder Säureradicale für den Wasserstoff des Hydrats einzuführen.

Gerade die Silbersalze der Ueberjodsäure hat F. W. Fernlunds (aus Oefvers. af Akad. Förh. 23 1866 Nr. 7—8 durch J. pr. Chem. 100, 99) näher studirt. Versetzt man eine schwach erwärmte salpetersaure Lösung des überjodsauren Natrons mit salpetersaurem Silber, so scheidet sich beim Erkalten ein grünlich-gelbes Salz in rhomboëdrischen Krystallen aus, die die Zusammensetzung haben: $Ag.2HO.JO_7$. Dieses Salz giebt an Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Ueberjodsäure ab, ungelöst bleibt dabei eine strohgelbe Verbindung von der Formel $2AgO.HO.JO_7$. Kocht man diese Combination mit Wasser, so giebt auch sie noch Säure ab und es entsteht ein braunes Salz von der Zusammensetzung $3\ AgO.JO_7$. — Nach diesen Untersuchungen wäre die Ueberjodsäure dreibasisch. (J. pr. Chem. 100, 65.)

Untersuchung über das Hämatoidin. Von Dr. F. Holm. — Obgleich sich Städeler gegen die Identität von Hämatoidin mit dem Hauptfarbstoff der Galle, dem Bilirubin, ausgesprochen hat, werden beide von vielen Medicinern doch für identisch gehalten. Der Verf. stellte sich die Aufgabe, die unterscheidenden Merkmale beider Körper festzustellen. - Zunächst studirte er das Bilirubin und bestätigte alle Beobachtungen von Städeler. — Um sodann grössere Mengen des Hämatoidins zu bekommen, benutzte er die gelben Körper aus den Eierstöcken der Kuh. Er zerrieb dieselben mit Glaspulver, gemischt zu einem feinen Brei und liess sie dann unter öfterem Schütteln einige Tage mit Chloroform in Berührung. Nach dem Filtriren wurde die goldgelbe Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Dabei

blieb zuerst eine gelbrothe Fettmasse zurück, in der sich allmälig Krystalle bildeten, nur durch Behandlung mit wenig Aether konnten diese Hämatoidinkrystalle, und nicht ohne Verlust von dem Fett befreit werden. Die Krystalle sind, noch vom Fett umgeben, bei auffallendem Licht canthari-dengrün, im durchfallenden Licht erscheinen sie roth. Nach der Behandlung mit Aether gleichen sie den Krystallen der Chromsäure; diese Farbenveränderung wird dadurch herbeigeführt, dass der Aether die Krystalle rauh macht, sie erscheinen unter dem Mikroskop wie „zerfressen". — Ob das Hämatoidin Eisen enthält, konnte der Verf. mit Bestimmtheit nicht unterscheiden, ebenso hatte er nicht Material genug, um eine Elementaranalyse der Verbindung zu machen. — In Chloroform löst sich das Hämatoidin weit goldgelber, im Schwefelkohlenstoff mit flammend rother Farbe leicht auf, in Aether lösen sich die Krystalle schwieriger, in Alkohol und Wasser gar nicht; ebensowenig in Ammoniak, Natronlauge, verdünnten, nicht oxydirenden Mineralsäuren und kalter verdünnter Essigsäure. Beim Erwärmen mit concentrirter Essigsäure löst sich die Verbindung. — Diese Lösung giebt mit einem Tropfen NO_4 haltiger Salpetersäure eine blaue Färbung, die rasch wieder in Gelb übergeht. Versetzt man die Lösung in Chloroform oder Aether mit Weingeist, so giebt dieselbe auf Zusatz von NO_4 haltiger Salpetersäure die blaue Färbung nicht, die Lösung wird einfach entfärbt.

Bilirubin und Hämatoidin unterscheiden sich besonders durch folgende Reaction: Die Lösung des Bilirubins in Schwefelkohlenstoff ist goldgelb, die des Hämatoidins flammend roth, in grosser Verdünnung orangeroth. — Bilirubin ist in Aether unlöslich, Hämatoidin löst sich darin auf. — Bilirubin ist in Alkalien leicht löslich, Hämatoidin unlöslich. — Einer Lösung von Bilirubin in Chloroform kann dieser Farbstoff durch Schütteln mit Alkalien entzogen werden, das Chloroform wird dabei wieder farblos. Hämatoidin kann einer Lösung in Chloroform auf diese Weise nicht entzogen werden. Dieses Verhalten giebt ein Mittel um beide Körper von einander zu trennen. — Bilirubin, in weingeistigem Chloroform gelöst, zeigt auf Zusatz von NO_4 haltiger Salpetersäure ein prachtvolles Farbenspiel von grün, blau, violett, roth und gelb. Die weingeisthaltige gelbe Lösung des Hämatoidins in Chloroform wird unter gleichen Verhältnissen sofort entfärbt.

(J. pr. Chem. 100, 143.)

Notiz über den Farbstoff des Eigelbs. Von G. Städeler. — Wird nicht coagulirtes Dotter von Hühnereiern mit Aether geschüttelt, so gehen Farbstoff und Fett in Lösung und man erhält beim Verdunsten eine gelb gefärbte Fettmasse. Erhitzt man dieses Oel mit 5proc. Natronlauge, um das Fett zu verseifen, so kann man durch Schütteln mit Aether allen Farbstoff ausziehen. Aus dem ätherischen Auszuge lassen sich keine Krystalle des Farbstoffes erhalten, beim Verdunsten bleibt eine goldgelbe Fettmasse, die die grösste Aehnlichkeit mit dem hämatoidinhaltigen Fett der Eierstöcke besitzt. Beim Zerreiben mit wenig concentrirter Salpetersäure wird es rein blau. In Aether und Chloroform löst es sich mit goldgelber Farbe und wird diese Lösung mit Weingeist versetzt, so entfärbt sich dieselbe auf Zusatz von NO_4 haltiger Salpetersäure ohne Farbenspiel.

(J. pr. Chem. 100, 148.)

Eine neue Untersuchungsmethode der Milch. Von Rich. Pribram. — 1000 Gran Milch werden mit 360 Gran Kochsalz langsam zum gelinden Sieden erhitzt und nachdem dieses einige Minuten gedauert hat, und die Masse wieder erkaltet ist, so weit mit Wasser verdünnt, dass das Ganze 1400 Gran wiegt. Der Zusatz von Kochsalz bewirkt die Abscheidung des Käsestoffs in dicken Flocken, von denen sich das Serum klar abfiltriren lässt. Man filtrirt darauf eine kleine Menge ab, und bestimmt in einem genau abgewogenen Theil des Filtrats den *Milchzucker* mittelst der Fehling'schen Lösung. 137,5 Th. Milchzucker reduciren nach Com-

maille und Millon dasselbe Volumen Kupferlösung wie 100 Th. Traubenzucker. — Der übrige Inhalt des Becherglases, sammt dem nicht verbrauchten Filtrate und etwa auf das Filtrum gelangten festen Theilen wird in einer möglichst flachen Porcellanschale auf dem Wasserbade von allem anhängenden Wasser befreit, in einem weithalsigen Kolben dreimal nach einander mit Aether extrahirt und nach dem Verjagen das zurückbleibende Fett — die *Butter* — gewogen. — Die mit Aether erschöpfte Masse erhitzt man mit Wasser zum Sieden, filtrirt auf gewogenem Filtrum ab, wäscht mit heissem Wasser, bis das Filtrat nicht mehr auf Chlor reagirt und wägt den *Käsestoff* nach dem Trocknen bei 120°.

(Wittstein's Vierteljahresschr. 16, 183.)

Quantitative Bestimmung des Nitrobenzols in Bittermandelöl. Von R. Wagner. — Reines Bittermandelöl hat ein spec. Gewicht von 1,040—1, 044,Nitrobenzol (Mirbanöl) dagegen von 1,180—1,201. Misst man 5 Cc. eines verdächtigen Bittermandelöls ab und wiegt diese Menge, so würde sie 5,205—5,220 Grm. wiegen, wenn es reines Bittermandelöl wäre, dagegen 5,9—6,0 Grm., wenn es reines Mirbanöl wäre. Aus dem Gewicht lässt sich approximativ die Quantität der beiden Bestandtheile folgern. Schüttelt man aber nun mit 35—40 Cc. einer Lösung von Natriumsulfit (die ein spec. Gewicht von 1,225 hat), verdünnt bis zu 50 Cc. und füllt in eine Bürette, so sammelt sich das Mirbanöl als ölige Schicht oben in derselben und sein Volum kann direct abgelesen werden, das Bittermandelöl verbindet sich bekanntlich mit dem Natriumbisulfit, wird also durch das Schütteln beseitigt. Der Verf. schlägt vor, dem Gemisch von Flüssigkeiten vor dem Schütteln noch 5 Cc. Benzol oder leichtes Petroleum zuzusetzen, diese Substanzen sollen eine raschere Ablagerung des Nitrobenzols auf der Oberfläche der Flüssigkeiten bewirken, man bestimmt dann die Menge des Mirbanöls aus der Volumzunahme dieser 5 Cc. Benzol. (Z. analyt. Chem. 5, 285.)

Ueber eine hydrostatische Prüfungmethode des Bienenwachses auf Paraffin. Von R. Wagner. — Nach einer Kritik der bisher zur Nachweisung einer Wachsverfälschung mit Paraffin vorgeschlagenen Methoden versuchte der Verf. das spec. Gewicht eines Wachses als Prüfungsmittel anzuwenden. Weisses und gelbes Wachs zeigten ein spec. Gewicht von 0,965—0,969, Paraffin aus verschiedenen Quellen aber hatte ein spec. Gewicht von 0,853—0,877, Gemische von Wachs und Paraffin zeigten eine zwischen jenen Zahlen liegende Dichte. Wagner versuchte nun ähnlich, wie Fresenius und Schulze den Stärkemehlgehalt von Kartoffeln dadurch bestimmten, dass sie die Kartoffeln in eine Kochsalzlösung von gleicher Dichte brachten, den Gehalt eines Wachses an Paraffin in der Weise zu ermitteln, dass er die Wachsarten in wässrigem Alkohol von gleicher Dichte schwimmen liess. Die Resultate waren unbefriedigend, liessen aber doch den Schluss zu, dass eine Wachssorte auf Paraffin näher zu untersuchen ist, wenn sie auf einem Weingeist von 0,961 spec. Gewicht (33 Volumproc. nach Tralles, 15,8° Baumé, 27,27 Gewichtsproc.) schwimmt; reines Wachs sinkt in einem solchen Weingeist unter.

Auch zur Bestimmung eines Paraffinzusatzes zu Stearinkerzen suchte der Verf. den hydrostatischen Weg einzuschlagen, seine Versuche aber scheiterten an der grossen Verschiedenheit im spec. Gewicht der zu Kerzen verarbeiteten Stearinsäure. (0,892—0,962) -- Stearinsäure in Paraffinkerzen nachzuweisen gelingt leicht, wenn man dieses Paraffin in siedendem Alkohol auflöst und die Lösung in eine alkoholische Auflösung von neutralem Bleiacetat giesst. Ist Stearinsäure vorhanden, so entsteht ein flockiger Niederschlag. (Z. analyt. Chem. 5, 279.)

Ueber das Verhalten der aromatischen Säuren beim Durchgang durch den thierischen Organismus.

Von C. Graebe und O. Schultzen.

(Ann. Ch. Pharm. 142, 345.)

Wöhler, Ure und Köhler wiesen nach, dass die genossene Benzoësäure im Harn als Hippursäure wieder erscheint. Bertagnini fand nach dem Genuss von Nitrobenzoësäure und Salicylsäure im Harn Nitrohippursäure und Salicylursäure, Kraut nach dem Genuss von Toluylsäure Tolursäure. Für Anissäure dagegen fand Bertagnini (Ann. Ch. Ph. 97, 252), für Chlorbenzoësäure Beilstein und Schlun (D. Z. N. F. 1, 143), dass beide Säuren unverändert im Harn wieder erscheinen. Verf. konnten die beiden letzten Beobachtungen nicht bestätigen, indem sie nach dem Genuss von Anissäure und Chlorbenzoësäure Anisursäure und Chlorhippursäure im Harn fanden. Sie vermuthen, dass die davon abweichenden früheren Beobachtungen durch die individuelle Natur der zu den Versuchen benutzten Organismen bedingt seien. Dagegen fanden sie die Beobachtung von Erdmann und Marchand, dass Zimmtsäure beim Durchgang durch den Organismus Hippursäure liefert, bestätigt, und wiesen ganz dasselbe Verhalten für Mandelsäure nach. — Aus dem Verhalten dieser verschiedenen Säuren ziehen Verf. den allgemeinen Schluss, dass alle aromatischen einbasischen Säuren, in welchen die Gruppe $\mathrm{ЄӨ_2H}$ mit einem ursprünglich dem Benzol angehörigen Kohlenstoffatom direct in Verbindung ist, beim Durchgang durch den Organismus in die jeder einzelnen entsprechende Hippursäure verwandelt werden; dass dagegen diejenigen dieser Säuren, in welchen die Gruppe $\mathrm{ЄӨ_2H}$ nicht direct mit einem dem Benzol angehörigen Kohlenstoffatom verbunden ist, zuerst in der Art theilweise oxydirt werden, dass eine Säure entsteht, welche nur die 6 Kohlenstoffatome des Benzols und die mit diesen direct verbundenen Kohlenstoffatome enthält, und dass diese dann die ihr entsprechende Hippursäure liefert.

Von den speciellen Versuchen der Verf. erwähnen wir:

Chlorhippursäure. Verf. nahmen am Abend 2 Grm. Chlorbenzoësäure, sammelten den am folgenden Morgen gelassenen Harn, verdampften denselben zur Syrupconsistenz und übergossen ihn dann mit Alkohol. Das Filtrat wurde verdunstet, mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgezogen; nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine sauer reagirende ölige Masse, die sich in heissem Wasser löste und beim Erkalten sich wieder als Oel ausschied, welches nicht erstarrte. Das Calciumsalz der Säure krystallisirte beim Erkalten der concentrirten Lösung in silberglänzenden Blättchen, leicht in heissem, schwierig in kaltem Wasser löslich. Die Analyse führte zur Formel des chlorhippursauren Calciums $\mathrm{(Є_9H_7ClNӨ_3)_2Ca + 4H_2Ө}$. — Die von Otto durch Einwirkung von Chlor auf Hippursäure erhaltene

Chlorhippursäure erstarrte ebenfalls nicht und lieferte ein Calciumsalz mit gleichem Krystallwassergehalt. —

Anisursäure. Die Abscheidung aus dem Harn geschah wie bei der Chlorhippursäure. Der grösste Theil der Anisursäure schied sich auf Salzsäurezusatz zu der verdampften alkoholischen Lösung aus, eine weitere Menge lieferte die Mutterlauge durch Ausziehen mit Aether. Die durch Umkrystallisiren gereinigte Säure bestand aus spröden blätterigen Krystallen, die sich in heissem Wasser reichlich, wenig in kaltem lösten. Die Analyse führt zu der Formel $C_{10}H_{11}NO_4$. — Das Calciumsalz $(C_{10}H_{10}NO_4)_2Ca + 3H_2O$ krystallisirt in glasglänzenden Tafeln, sehr leicht in heissem, und auch in kaltem Wasser reichlich löslich. — Das Silbersalz $C_{10}H_{10}NO_4Ag$ wurde durch Fällen von anisursaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silber als weisser Niederschlag erhalten, der in heissem Wasser leicht, wenig in kaltem Wasser löslich ist. Die heiss gesättigte Lösung scheidet es beim Erkalten in zarten zu Kugeln gruppirten Täfelchen ab.

Nach dem Genuss von Phtalsäure fanden Verf. im Harn nur geringe Mengen einer im Wasser sehr leicht, in Aether schwierig löslichen stickstoffhaltigen Substanz, deren Quantität zur Untersuchung nicht ausreichte. Gewöhnliche Hippursäure enthielt der Harn nach dem Genuss von Phtalsäure nicht. — Nach dem Genuss von Tyrosin konnten Verf. weder dieses unverändert im Harn wiederfinden, noch eine Substanz aus letzterem erhalten, die sich als Zersetzungsproduct desselben betrachten liess. Es wird wahrscheinlich wegen seiner Schwerlöslichkeit nur in geringer Menge resorbirt.

Ueber Methoxybenzoesäure.

Von C. Graebe und O. Schultzen.

(Ann. Ch. Pharm. 142, 350.)

Die Oxybenzoësäure stellten Verf. dar nach der von Fischer (Ann. Ch. Ph. 127, 137) beschriebenen Methode mit der Abweichung, dass nach vollendeter Einwirkung der salpetrigen Säure auf die kochende wässerige Lösung der Amidobenzoësäure (auf 1 Thl. Säure 100 Thl. Wasser) dieselbe nicht direct eingedampft, sondern zuerst mit Schlemmkreide neutralisirt wurde, um Verluste durch Verflüchtigung der Oxybenzoësäure mit den Wasserdämpfen zu vermeiden. Das stark gefärbte Calciumsalz wurde durch wiederholtes Behandeln mit Thierkohle entfärbt und aus der concentrirten Lösung die Oxybenzoësäure mit Salzsäure gefällt.

Der *Oxybenzoesäure-äthyläther* $C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2C_2H_5\end{cases}$ wurde dargestellt durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure und Ausfällen mit Wasser. Aus Aether krystallisirt er in har-

ten Tafeln, die bei 72—74° schmelzen, in höherer Temperatur destilliren. In kaltem Wasser ist er kaum, in heissem ziemlich löslich, krystallisirt daraus in ziemlich grossen Tafeln, die leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Durch concentrirte Natronlauge entsteht in der Kälte eine weisse Krystallmasse von *Natriumoxybenzoesäureäther* $C_6H_4 \begin{cases} ONa \\ CO_2C_2H_5 \end{cases}$ die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Durch Kochen der wässerigen Lösung entsteht oxybenzoësaures Natrium und Alkohol; Salzsäure bewirkt Rückbildung von Oxybenzoësäureäther. Durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 140° entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{cases} ONa \\ CO_2C_2H_5 \end{cases} + CH_3J = C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ CO_2C_2H_5 \end{cases} + NaJ$$

Methoxybenzoësäureäther, der durch Kochen mit Kalilauge Methoxybenzoësäure liefert. —

Methoxybenzoesäure $C_8H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ CO_2H \end{cases}$ lässt sich einfacher durch Erhitzen von 1 Mol. Oxybenzoësäure, 2 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. Jodmethyl in zugeschmolzenen Röhren auf 140°, und Verseifen des gebildeten Methoxybenzoësäure-Methyläthers erhalten. Sie krystallisirt aus wässeriger Lösung in langen, der Anissäure ähnlichen Nadeln, wenig in kaltem Wasser löslich, leicht in heissem, sowie in Alkohol und in Aether. Sie schmilzt bei 95° und sublimirt unzersetzt in Nadeln. — Das Kalium- und Ammoniumsalz sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren gut aus der über Schwefelsäure verdampften Lösung. — Methoxybenzoësaures Calcium $(C_8H_7O_3)_2Ca + H_2O$, erhalten durch Sättigen der Säure mit Calciumcarbonat, scheidet sich aus concentrirter Lösung in Nadeln aus, die in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger löslich sind. — Das Silbersalz fällt durch salpetersaures Silber aus der Lösung des Ammoniumsalzes als weisser Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, daraus beim Erkalten in langen glänzenden Nadeln krystallisirend.

Producte der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Naphtalin.

Von Dr. Ferdinand Lossen.

(Dissertation. Göttingen 1867.)

Der Verf. hat auf Veranlassung des Prof. Heintz das Verhalten des Naphtalins gegen verschiedene Oxydationsmittel untersucht.

I. *Einwirkung einer Lösung von übermangansaurem Kali auf Naphtalin.* Wird Naphtalin mit einer siedenden Lösung von übermangansaurem Kali, gleichviel, ob dieselbe verdünnt oder concentrirt

ist, behandelt, so tritt Reduction der Uebermangansäure zu Mangansuperoxyd ein. Die Lösung wird farblos unter Abscheidung des Mangansuperoxyds. Das überstehende Naphtalin ist vollständig farblos, vollständig flüchtig, zeigt den richtigen Schmelzpunct und aus der Lösung desselben in Alkohol bleibt beim Verdunsten nur Naphtalin zurück. Es enthält also kein neues Gebilde.

Die wässrige Lösung von dem Niederschlage von Mangansuperoxyd getrennt, reagirt stark alkalisch. Säurezusatz macht eine Menge Kohlensäure entweichen. Eingeengt, mit Schwefelsäure übersättigt, und mit Aether geschüttelt giebt sie an denselben einen sauren Körper ab. Die mit Aether erschöpfte Lösung enthält nichts Organisches mehr. Beim Abziehen des Aethers bleibt ein farbloser krystallinischer Rückstand, der in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisiren aus derselben farblose, glänzende dünne Blätter, welche getrocknet Aehnlichkeit mit Naphtalin haben. Beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung über Schwefelsäure erhält man wohlausgebildte rechtwinklige Tafeln. In einer Proberöhre erhitzt schmelzen diese Krystalle und man erhält neben Wasser ein Sublimat aus langen vierseitigen Nadeln bestehend. Dieses ganze Verhalten und eine Verbrennung liess keinen Zweifel darüber, dass dieser Körper Phtalsäure, das Sublimat Phtalsäureanhydrid ist.

Die von diesen Krystallen getrennte Mutterlauge enthält keine andern Körper. Es ergiebt sich hieraus, dass bei dieser Oxydationswirkung blos Phtalsäure entsteht. Aus der Menge des kohlensauren Kalis ist zu schliessen, dass auch diese bei weiterer Einwirkung weiter zu Kohlensäure verwandelt wird. Die Menge der Phtalsäure erschien im Verhältniss zu der der Kohlensäure und dem angewandten Naphtalin eine verhältnissmässig geringe.

II. *Einwirkung eines Gemisches von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Naphtalin.* Laurent erhielt bei dieser Einwirkung „*Naphtessäure*“, diese ist aber weiter nichts, als Phtalsäure, wie der Verf. durch Wiederholung des Versuchs von Laurent und genauer Analyse der sublimirten Säure, also des Anhydrids der Phtalsäure und ihres Silbersalzes, nachweist. Bei dieser Gelegenheit untersuchte der Verf. vollständig reine, auf verschiedene Weise dargestellte Phtalsäure, welche durch Schmelzung und längeres Erhitzen bis zum Siedepuncte des Anhydrids vollständig in dieses übergeführt wurde. (Dieser Siedepunct liegt bei 276° C.) Die mit grösseren Mengen aufs sorgfältigste ausgeführten Bestimmungen ergaben übereinstimmend 128° C. als Schmelzpunct für das Anhydrid (nicht 105° C. od. R.? wie Laurent angiebt). — Der Schmelzpunct der Phtalsäure lag bei 184° C. Die Säure schmilzt unter heftiger Wasserdampfentwickelung und Uebergang in Anhydrid. Als zweites Product der Einwirkung auf Naphtalin beschreibt Laurent (Compt. rend. 21, 26). eine schön rosenrothe Substanz, Carminaphthone, für die er die Zusammensetzung $C_9H_4O_4$ angiebt. Man erhält diesen Körper durch Behandlung des bei der Operation überschüssigen, jetzt gelbbraun ge-

färbten Naphtalins, mit einer kochenden Lösung von Alkalien, am besten von kohlensaurem Natron. — Man erhält eine tiefbraun gefärbte Lösung, aus der sich beim Uebersättigen mit Säure rothe Flocken abscheiden. Die Farbe dieser Flocken ist nicht gleichbleibend bei verschiedenen Operationen, und hängt von der kürzeren oder längeren Dauer der Einwirkung der alkalischen Lösung, in welcher der Körper mit Begierde Sauerstoff zu absorbiren scheint, ab. Dass dasselbe nicht ein unmittelbares Product der Oxydationswirkung des Gemisches ist, zeigt sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung des überschüssigen gelbbraunen Naphtalins. Neben Naphtalin zeigt sich in dem Rückstande derselben nur ein braungelbes Harz. Bei der Behandlung dieser Lösung mit Sodalösung kann man einen schnellen Farbenübergang von gelbbraun durch grün, und rothbraun beobachten, langsamer zeigt sich derselbe bei der Einwirkung von Ammoniak auf die alkoholische Lösung des Harzes. Schüttelt man die Salzlösung, welche die rothen Flocken suspendirt enthält, mit Aether, so nimmt derselbe den Niederschlag auf. Die carmoisin- bis braunrothe Lösung zeigt beim Verdunsten, dass sie ein Gemisch von Körpern gelöst enthält. Der Rückstand derselben besteht nämlich aus braungelben und carmoisinfarbenen Krusten. Alkohol löst den braunen Körper mit Zurücklassung des rothen. — Man hat keinen Anhalt für die Reinheit des letzteren Körpers, da derselbe ganz unkrystallinisch und in Lösung äussert veränderlich erscheint. Das Endproduct der Oxydation desselben scheint der ihn begleitende hellbraune Körper zu sein. Beide verhalten sich als schwache Säuren. Letztere Verbindung wird der Verf. bei der Oxydationswirkung eines Gemisches von Braunstein und Schwefelsäure auf Naphtalin, bei welchem dieselbe in grösserer Menge erhalten wird, beschreiben. Ein Gemisch von Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure äussert dieselbe Oxydationswirkung auf Naphtalin, wie ein Gemisch von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

III. *Producte der Oxydationswirkung eines Gemisches von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure auf Naphtalin.* Ein Gemisch von gepulvertem Braunstein und mit dem doppelten Gewichte Wasser verdünnter Schwefelsäure wirkt beim Erhitzen energisch auf Naphtalin ein. Es entweicht unter starkem Schäumen viel Kohlensäure und das geschmolzene Naphtalin färbt sich intensiv gelbroth und wird zähflüssig. Die Einwirkung wurde unterbrochen, als die Masse zähflüssig geworden und nur wenig Naphtalin mehr mit den Wasserdämpfen überging. Verdünnt man nun den Retorteninhalt mit Wasser und trennt das Ungelöste durch Filtration von der Manganvitriollösung, so erhält man eine harzige spröde braunrothe Masse mit unverändertem Mangansuperoxyde gemischt. — Aus der Lösung des Manganvitriols krystallisirt beim Erkalten und weiter beim Einengen derselben ein Körper in sternförmig gruppirten rhombischen Tafeln. Dieses Product ist Phtalsäure, wie sich bei der Reinigung und näheren Untersuchung ergab.

Kocht man das Gemenge von Mangansuperoxyd und harziger Masse nun mit Alkohol wiederholt aus, bis derselbe nur noch schwach gefärbt erscheint und überlässt die vereinigten rothgelben Auszüge der Abkühlung, so scheidet sich zuerst eine ziemliche Menge eines rothen Harzes in Tropfen aus, welche sich zu einer Masse vereinigen. Beginnt dann die Abscheidung gelber Warzen auf derselben, so giesst man zweckmässig die Flüssigkeit ab und erhält nun eine Krystallisation einer grösseren Menge eines Körpers in dieser Form. Von noch anhängendem rothen Harze befreit man denselben durch Entfärben der alkoholischen Lösung durch viel Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol. So gereinigt stellt derselbe perlmutterglänzende Blättchen von sehr schwachgelber Farbe dar. Nur durch Sublimation gelang es dem Verf., den Körper vollständig farblos zu erhalten. Aus Aether, in welchem der Körper viel leichter löslich ist als in Alkohol, krystallisirt derselbe in moosförmigen Anhäufungen, an denen keine bestimmte Krystallform erkennbar ist. Beim langsamen Erkalten einer Lösung desselben in Aether-Alkohol erhält man denselben dagegen in vollständig ausgebildeten regulär erscheinenden Octaëdern krystallisirt. Schwefelkohlenstoff löst den Körper in grosser Menge. Benzin verhält sich ähnlich wie Alkohol, auch krystallisirt er in derselben Form aus diesem Lösungsmittel. Der Körper schmilzt bei 154° C., ist vollständig flüchtig und verbrennt mit stark russender Flamme. Der Siedepunct desselben liegt über dem des Quecksilbers.

Die Verbrennung führte zur Formel des Dinaphtyl, welches aus dem Naphtalin durch Oxydation nach der Gleichung:

$$2\left\{\begin{matrix}\Theta_{10}H_7\\ H\end{matrix}\right\} + \Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_7\\ \Theta_{10}H_7\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

entsteht.

Dibromdinaphtyl $\Theta_{20}H_{12}Br_2$ entsteht aus Dinaphtyl mit der entsprechenden Menge Brom. Ein zweckmässiger Apparat zu seiner Darstellung besteht aus einem Systeme von runden Glasscheiben, welche in dünner Lage mit dem Kohlenwasserstoffe bestreut, so übereinander geschichtet sind, dass genügend grosse Zwischenräume zur Circulation der Bromdämpfe bleiben. Man erreicht dies durch Dazwischenlegen von Stücken eines dicken Glasscherbens. Das System steht auf einem flachen Gefässe, welches etwas Wasser zur Absorption des HBr enthält und ist mit einem andern, in welche das abgewogene Brom gegeben wird, abgeschlossen. Das ganze auf einer Glasplatte stehende Gebäude ist mit einer Glasglocke bedeckt. Ist das Brom im obern Gefässe verschwunden und der Luftraum in der Glocke nur noch wenig von Bromdämpfen gelb gefärbt, so sammelt man die entstandene Bromverbindung und kocht sie zur Trennung von mehr gebromtem Producte und unverändertem Dinaphtyl mit Alkohol aus, in welchem das Dibromdinaphtyl fast unlöslich ist. Man erhält so die Verbindung als weisses Pulver, dessen Lösung in siedendem Benzol dieselbe in sehr schönen langen, farblosen, stark lichtbrechenden dünnen monoklinischen Pris-

men ausfallen lässt. — Das Dibromdinaphtyl ist unzersetzt flüchtig, schmilzt bei 115° C., ist in Alkohol fast nicht, in Aether etwas mehr löslich; siedendes Benzol (unter 120° siedendes Benzol des Handels) nimmt eine grössere Menge auf und lässt beim Erkalten fast die ganze gelöste Menge schön krystallisirt ausfallen. Man erhält die Verbindung aus dieser Lösung am besten rein. Aus einem Gemisch von Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, in welch' letzterem das Dibromdinaphtyl äusserst leicht löslich ist, erhält man dasselbe bei freiwilliger Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs aus derselben in grösseren Krystallen.

Das Dibromdinaphtyl zeigt eine ausserordentliche Widerstandsfähigkeit. Alkoholische Kalilösung, Cyankaliumlösung, Ammoniaklösung, essigsaures Kali, essigsaures Silber mit demselben längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf 180° erhitzt, lassen dasselbe vollständig unverändert. Rauchende Salpetersäure löst die Verbindung beim Erwärmen unter Bildung einer Nitroverbindung auf, welche durch Wasser in gelben Flocken angefällt wird. Aus der Lösung in siedendem Alkohol fällt die Verbindung in gelben Harzkügelchen.

Hexabromdinaphtyl $\mathrm{C_{20}H_8Br_6}$. Wird Dinaphtyl mit einem Ueberschuss von Brom übergossen, so tritt heftige Reaction ein; die Masse erwärmt sich stark und es entweicht viel Bromwasserstoffgas. Löst man nun das Product der Einwirkung in Schwefelkohlenstoff, schüttelt mit Natronlösung und verdunstet das Lösungsmittel, so erhält man eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, gelbe, harzige Masse. Dies Product löst sich leicht in Aether, weniger in Alkohol, und auf Zusatz desselben zur ätherischen Lösung wird das Gelöste zum grossen Theile in Gestalt eines gelben Pulvers ausgefällt. Unter dem Mikroskope erscheint dasselbe aus kleinen gelben gleichgrossen Harzkügelchen bestehend. Es gelingt leicht durch Wasserstoff an Stelle dieses Broms wieder Wasserstoff einzuführen. Schüttelt man die Lösung des Körpers in Aether-Alkohol, dem etwas Wasser zugesetzt ist unter zeitweiligem Erwärmen mit Natriumamalgam, so bemerkt man keine Wasserstoffentwicklung, die gelbe Farbe der Lösung schwindet und man erhält jetzt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, Waschen des Rückstandes mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig reines Dinaphtyl; dasselbe war bromfrei, hatte den Schmelzpunct 154° C. und zeigte im Uebrigen alle Eigenschaften des Dinaphtyls.

Hexachlordinaphtyl $\mathrm{C_{20}H_8Cl_6}$. Chlor wirkt viel energischer auf den Kohlenwasserstoff. Es entsteht sofort ein harzartiges Product und es ist dem Verf. nicht gelungen, ein dem Dibromdinaphtyl entsprechendes Chlorsubstitutionsproduct darzustellen. Das endliche Product der Einwirkung des Chlors enthält wie das des Broms sechs Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt. Man erhält diesen Körper auf folgende Weise: Leitet man durch eine Lösung des Dinaphtyls in Schwefelkohlenstoff so lange Chlorgas, bis dasselbe selbst bei gelindem Erwärmen nicht mehr absorbirt wird, bis kein Chlorwasserstoffgas mehr, sondern nur Chlor entweicht, wäscht man dann die Lösung des Pro-

ductes in Schwefelkohlenstoff durch aufeinanderfolgendes Schütteln mit kalter Natronlösung und Wasser, und verdunstet man endlich das Lösungsmittel, so bleibt eine harzige, gelbe Masse als Rückstand, die in Aether gelöst und mit Alkohol ausgefällt wird. Das so erhaltene gelbe Harzpulver hat ganz das Aussehen der vorher beschriebenen Bromverbindung. Beide backen schon unter dem Siedepuncte des Alkohols klebrig zusammen und schmelzen bei etwas höherer Temperatur. Die geschmolzene Masse lässt sich wie geschmolzener Schellack in lange Fäden ziehen. Beim Erhitzen über den Schmelzpunct fangen beide Verbindungen an sich unter Brom- resp. Chlorwasserstoffaustritt zu zersetzen. Gegen Wasserstoff verhält sich das Hexachlordinaphtyl wie das Hexabromdinaphtyl, es wird, auf gleiche Weise mit Natriumamalgam behandelt, in Dinaphtyl zurückverwandelt.

Tetranitrodinaphtyl $\text{Є}_{20}H_{10}(N\Theta_2)_4$ erhält man bei der Einwirkung starker Salpetersäure auf Dinaphtyl. Trägt man Dinaphtyl in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure ein, so erfolgt unter Erwärmung vollständige Lösung. Giesst man die orangegelbe Lösung in Wasser, so fällt die gebildete Nitroverbindung in gelben Flocken aus. Zur Reinigung genügt es, dieselbe mit Wasser zu waschen und aus der siedend bereiteten alkoholischen Lösung durch Abkühlung ausfallen zu lassen. Man erhält so ein, je nach der Dauer und der dadurch bedingten Grösse der einzelnen Kügelchen, orange bis gelborangefarbenes Pulver. Unter dem Mikroskope erscheint dasselbe aus feinen, durchsichtigen, harzartigen Kügelchen bestehend. Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung und verpufft, weiter erhitzt, nach Art dieser Nitroverbindungen unter Abscheidung von Kohle.

Durch Behandlung der alkoholischen Lösung der Nitroverbindung mit Zinnchlorür oder Zinn- und Salzsäure entstand eine kleine Menge einer Base. Die Menge war zu gering, um weiter untersucht werden zu können, als auf einige Reactionen. Die Base, sowie ihre Salze erschienen äusserst veränderlich. In Berührung mit der Luft bräunen sich dieselben bald, und es ist die Reindarstellung derselben dadurch sehr erschwert. Chromsaures Kali erzeugt in den Lösungen ihrer Salze schön blaue oder violette Färbung und Niederschlag. Durch weitere Einwirkung wird die Farbe jedoch in schmutziges Braun verändert.

Salpetersäure erzeugt rothe Färbung, die jedoch bald in Gelb übergeht.

Der Verf. hat unter den Producten der Oxydationswirkung eines Gemisches von chromsaurem Kali und Schwefelsäure eines braunen Körpers Erwähnung gethan. — Aus dem rothen Harze, welches er als neben dem Dinaphtyl erhalten beschrieb, wird dieser Körper in grösserer Menge durch Behandlung desselben mit siedender Kalilösung gewonnen. Man erhält hierbei eine tiefbraune Lösung, welche durch Filtriren vom Ungelösten, einem harzigen Rückstande (einem Gemische von Dinaphtyl und wahrscheinlich dem mit Dinaphtyl polymeren Kohlenwasserstoffe, der weiter unten beschrieben ist) getrennt, auf Zusatz

von Säuren den Körper ausfallen lässt. Der Körper ist eine Säure und ist als Kalisalz in Lösung gewesen. Zur Reinigung löst man den gesammelten und ausgewaschenen blassbraunen Niederschlag in Natron oder Kalilösung und versetzt mit einer Lösung von essigsaurem Blei. Der entstandene braune Niederschlag wird durch Decantation, dann auf dem Filter ausgewaschen und endlich in Wasser suspendirt unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der Niederschlag von Schwefelblei und freier Säure wird nach dem Auswaschen mit siedendem Alkohol ausgezogen, der Alkohol von der Lösung abgezogen und der Säure-Rückstand mit Aether aufgenommen. Es bleibt hierbei etwas Kieselsäure zurück, welche von der Einwirkung des Kali auf die Gefässe herrührt. Beim Abziehen des Aethers hinterbleibt die Säure als hellbraune, harzige, spröde, durchscheinende Masse. Es ist diese Säure vollständig unkrystallisirbar. Alkalien lösen die Säure mit brauner Farbe. Die Verbindungen mit denselben sind äusserst löslich in Wasser und Alkohol und ebenfalls unkrystallisirbar, beim Verdunsten zur Trockne glänzende Krusten bildend. Mit Metall- und Erdmetallsalzen giebt die Lösung dieser Salze, sowie auch die alkoholische Lösung der Säure schwerlösliche, fast unlösliche, flockige, amorphe Niederschläge von brauner Farbe.

In alkalischer Lösung wird die Säure durch Wasserstoff reducirt. Schüttelt man diese Lösung mit Natriumamalgam, so tritt Entfärbung ein und Säuren fällen nun farblose Flocken. In Berührung mit der Luft stellt sich die braune Farbe der Flüssigkeit äusserst schnell wieder her. Die Säure schmilzt über 110° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Kohleabscheidung. Die Elementaranalyse der bei 100° C. getrockneten Säure gab: $\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{14}\mathrm{O}_4$.

Das Silbersalz der Säure, durch Fällung aus der alkoholischen Säurelösung mit Silbersalpeter dargestellt, gab bei der Analyse $\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{12}\mathrm{Ag}_2\mathrm{O}_4$.

Ein Bleisalz, durch Fällung der alkoholischen Säurelösung durch alkoholische Bleizuckerlösung erhalten, gab bei der Analyse $\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{11}\mathrm{Pb}_3\mathrm{O}_4$.

Ein anderes Salz, ebenfalls aus alkoholischer Säurelösung durch Bleizuckerlösung aber unter Essigsäurezusatz dargestellt, ergab $\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{12}\mathrm{Pb}_2\mathrm{O}_4$.

Die gefundenen Zahlen stehen in ziemlicher Uebereinstimmung mit den berechneten.

Der Verf. hat versucht, ob die Säure sich vielleicht aus Dinaphtyl durch Sauerstoffaddition erhalten lasse. Oxydationsmittel, wie die beschriebenen, führen dasselbe jedoch in Phtalsäure über und es ist keine Bildung eines Zwischenproducts hierbei bemerkbar.

Der Verf. erwähnt noch eines Körpers, welchen man erhält, wenn man die ätherische Lösung der rothen Harzmasse, welche neben dem Dinaphtyl entsteht, in wässrigem Ammoniak und die abgehobene ätherische Lösung dann mit Luft durchschüttelt. Es fällt alsdann aus ihr, deren Farbe sich hierbei aus gelb in grün ändert, der Körper in

Flocken von schön rein grüner Farbe aus, welche durch Filtration von Aether getrennt und mit Alkohol ausgewaschen werden. Der so erhaltene Körper ist stickstoffhaltig (entwickelt, mit Natronkalk erhitzt, Ammoniak), ist vollständig amorph, in Alkohol und Aether nicht, in Schwefelkohlenstoff äusserst leicht mit schön dunkelgrüner Farbe löslich. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt er als dunkelgrüne, durchscheinende Masse zurück. Eine Lösung von Natronlauge, Traubenzucker und Alkohol, wie man sie zur Reduction des Indigs anwendet, nimmt den Körper ohne Ammoniakentwicklung unter Entfärbung auf. Setzt man diese Lösung der Luft aus, so färbt sie sich sofort wieder grün und scheidet grüne Flocken aus. Verdünnt man dieselbe mit Wasser und schüttelt mit Luft, so erhält man den Körper wieder in früherer Menge und Farbe.

Zur Vergleichung hat der Verf. das Dinaphtyl aus Bromnaphtalin $C_{10}H_7Br$ und Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$ durch Einwirkung von Natrium dargestellt.

Auf eine ätherische Lösung von Bromnaphtalin ist Natrium selbst beim Erwärmen ohne Einwirkung. Käufliches Benzol, dessen Siedepunct über dem Schmelzpunct des Natriums liegt, leistet als Lösungsmittel bessere Dienste. Erhitzt man diese Lösung mit Natrium zum Sieden, so überzieht sich das Natrium mit einem dunkelbraunen Ueberzuge, welchen man durch Schütteln von Zeit zu Zeit vom geschmolzenen Natrium ablöst. Behält dasselbe eine blanke Oberfläche, so ist die Reaction beendet. Es hat sich eine grosse Menge des dunkel gefärbten Ueberzuges gebildet und man trennt denselben von der Lösung durch Filtration. Der Rückstand, den man nach dem Abziehen des Benzols erhält, besteht aus einem Gemisch von Dinaphtyl und etwas Naphtalin aus der Bromverbindung stammend. Ersteres wird daraus durch Krystallisation aus Alkohol rein erhalten. Die Menge dieser Verbindung, welche man so erhält, ist unverhältnissmässig gering. Es erklärt sich dieser Umstand bei der Untersuchung des braunen Ueberzuges. Dieser ist gemischt mit einer Menge kleiner Natriumkügelchen; und kann man auch die grösseren mechanisch davon trennen, so bleibt doch zur Scheidung des Restes kein anderes Mittel als den Körper in wasserfreien Alkohol einzutragen, das entstandene Natriumäthylat mit Wasser zu zersetzen und die mit Säure neutralisirte Lösung von dem nun pulverförmig gewordenen Producte abzufiltriren. So erhalten stellt dasselbe ein chocoladenbraunes Pulver dar, welches aus kleinen Harzkügelchen besteht. Alkohol löst dasselbe fast gar nicht, Aether mehr, leicht Schwefelkohlenstoff. Fällt man den Körper aus dieser Lösung durch Zusatz von wenig Aether und viel mehr Alkohol, so erhält man denselben von etwas hellerer Farbe. Diese Färbung ist jedoch nicht abhängig von der Reinheit des Körpers, sondern lediglich von der grösseren oder geringeren Grösse der einzelnen Harzkügelchen, in welchen sich derselbe abscheidet. Eine Elementaranalyse des bei 100° C. getrockneten Körpers gab die Formel: $C_{20}H_{14}$ oder eine dieser polymeren Verbindung. Da der Verf. ver-

muthete, dass die energische Reaction hier Veranlassung zur Bildung dieses Körpers und der geringen Ausbeute an Dinaphtyl sei, so versuchte er die Darstellung des letzteren durch Einwirkung des weniger energisch wirkenden Zinknatriums, fand jedoch, dass diese Legirung selbst in äusserst fein gepulvertem Zustande nicht auf Bromnaphtalin einwirkt, selbst wenn man dasselbe längere Zeit damit zum Sieden erhitzt. In der Hoffnung, durch Einwirkung von Natrium auf das Naphtalinchlorür bessere Resultate zu erlangen, wurde auch diese Reaction studirt. Man fand jedoch, dass Natrium, wie das allerdings zu erwarten stand, weit energischer diese Verbindung angreift. Das Natrium wirkt hier schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die ätherische Lösung des Naphtalinchlorürs. Die Lösung erwärmt sich zum Siedepuncte des Aethers und bei dieser Temperatur verläuft die Reaction vollständig. Im Verlaufe derselben färbt sich die Flüssigkeit braun und es scheidet sich fortgesetzt ein graubraunes Pulver ab, welches sich bei weiterer Untersuchung als identisch mit dem aus dem Bromnaphtalin auf gleiche Weise erhaltenen Körper erwies. Die Trennung des Natriums ist hier etwas erleichtert, da dasselbe nicht geschmolzen und der Körper pulverig abgeschieden ist. Die Untersuchung der alkoholischen, von demselben getrennten Lösung zeigte, dass hier nur äussert wenig Dinaphtyl gebildet wird, fast die ganze Menge des Naphtalinchlorürs ist in jenen polymeren Körper übergeführt.

Obgleich bei der beschriebenen Einwirkung von Natrium auf Bromnaphtalin oder auf die diesem entsprechende Chlorverbindung der durch Oxydation aus Naphtalin in grösserer Quantität erhaltene Körper nur in kleinerer Menge entsteht, so dient dieser Umstand in Berücksichtigung der Leichtigkeit, mit der sich mehrere Molecüle solcher Körper beim Entstehen zu einem einzigen vereinigen, doch zur weitern Bestätigung der Ansicht über die Constitution dieses Körpers, d. h., dass derselbe durch Aneinanderlagerung von $2\Theta_{10}H_7$ entstanden angesehen werden kann.

Ueber die höheren Homologen des Chinolins.

Von C. Greville Williams.

(Laboratory, May 18, 1867, 109.)

Bei dem vergleichenden Studium der durch trockne Destillation des Cinchonins entstehenden Basen mit den im Steinkohlentheer enthaltenen fand der Verf., dass bei der Einwirkung von Natrium auf die höheren Homologen des Chinolins eine Substanz gebildet wird, welche der Seide eine orangerothe Farbe von unübertroffener Schönheit ertheilt. Die Untersuchung dieser Reaction machte es erforderlich die Zusammensetzung der weniger flüchtigen Theile des Destillats vom Cinchonin festzustellen. Schon früher hat der Verf. angegeben, dass es wegen

des hohen Siedepunctes nicht möglich ist, diese Basen durch fractionirte Destillation zu trennen, sondern dass die einzige Trennungsmethode in der fractionirten Fällung der Platindoppelsalze besteht. Die nur durch Destillation gereinigten Producte enthalten aber noch Pyrrol und nicht basische Verunreinigungen, welche nicht durch blosses Kochen der Lösung in Salzsäure entfernt werden können. Fügt man der salzsauren Lösung aber eine sehr kleine Menge Salpetersäure hinzu und erwärmt auf dem Sandbade, so tritt eine heftige Reaction ein, durch welche die meisten Verunreinigungen in eine harte harzige Masse verwandelt werden. Die davon abfiltrirte Lösung giebt mit Platinchlorid reine Salze als glänzend gelbe Niederschläge. Beim fractionirten Fällen mit Platinchlorid werden stets die Basen mit höherem Moleculargewicht zuerst ausgefällt.

I. *Dispolin. Darstellung:* 1. Ein Theil der Chinolinbasen, der zwischen 282—293⁰ siedete, wurde in Salzsäure gelöst und zu der braunen, aber klaren Lösung Wasser gesetzt, wodurch ein Oel gefällt wurde, welches stark auf Pyrrol reagirte. Die Lösung wurde dann zum Sieden erhitzt, filtrirt und nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Platinchlorid versetzt. Es fiel eine kleine Menge eines hellgelben Niederschlags, der abfiltrirt wurde. Auf Zusatz von mehr Platinchlorid schied sich dann ein reichlicher orangefarbiger, körniger Niederschlag ab, der bei 100⁰ nicht schmolz. 2. Ein Theil desselben Destillats wurde mit Salzsäure und etwas Salpetersäure, wie oben beschrieben, behandelt und darauf fractionirt mit Platinchlorid gefällt. Der erste Niederschlag war schwarz und harzig und wurde deshalb beseitigt. Der zweite Niederschlag war ein schön orangefarbiges Pulver. 3. Die Mutterlauge hiervon gab mit mehr Platinlösung eine neue Quantität von Dispolinsalz. 4. Die mit Salpetersäure behandelte salzsaure Lösung wurde mit Aetzkali versetzt und das abgeschiedene Oel über Stücken von Aetzkalk destillirt. Auf diese Weise wurde ein hellgelbes, stark lichtbrechendes Oel erhalten, welches sich vollständig in Salzsäure löste. Diese Lösung wurde zweimal mit Platinchlorid gefällt. Der zweite Niederschlag war das Dispolinsalz. 5. Ein fünfter Versuch wurde in ähnlicher Weise, wie der zweite ausgeführt. 6. Eine Fraction des rohen Dispolins, die zwischen 293 und 304⁰ siedete, wurde in derselben Weise, wie beim ersten Versuch behandelt. Es wurden nach einander 3 Niederschläge erzeugt, die aber sämmtlich unrein und grau waren, da die salzsaure Lösung nicht vorher mit Salpetersäure behandelt war. Erst der vierte Niederschlag war rein orangefarben und wurde analysirt. 7. Eine Portion des am wenigsten flüchtigen Rückstandes vom rohen Chinolin, der theerartige Consistenz hatte und nicht mehr mit dem Quecksilberthermometer destillirt werden konnte, wurde mit Salzsäure und Salpetersäure behandelt. Nach 6 successiven Fällungen mit Platinlösung wurde nahezu reines Dispolinsalz erhalten. — Die Analyse dieser 7 Platinsalze ergab die Formel $2(\Theta_{11}H_{11}N,HCl) + PtCl_4$. Einige Gramm dieses Salzes wurden der trocknen Destillation unterworfen, das Destillat in Salzsäure auf-

gefangen und diese Lösung wieder fractionirt mit Platinchlorid ausgefällt. Die Niederschläge hatten denselben Platingehalt wie das angewandte Salz, woraus folgt, dass bei der trocknen Destillation des Dispolinplatinsalzes keine Spur einer homologen Base mit niedrigerem Moleculargewicht entsteht.

II. *Base mit 12 Atomen Kohlenstoff. Tetrahirolin*, $\mathrm{C_{12}H_{13}N}$. Eine Portion des rohen Chinolins, die bei 304° übergegangen war, wurde mit Salzsäure und Salpetersäure, wie oben, behandelt. Der fünfte Niederschlag mit Platinchlorid gab Zahlen, die mit der Formel $2(\mathrm{C_{12}H_{13}N,HCl}) + \mathrm{PtCl_4}$ übereinstimmten.

III. *Base mit 13 Atomen Kohlenstoff. Pentahirolin*, $\mathrm{C_{13}H_{15}N}$. Diese Base liess sich leichter isoliren, als die vorige. Ihr Platinsalz hatte die Zusammensetzung $2(\mathrm{C_{13}H_{15}N,HCl}) + \mathrm{PtCl_4}$.

IV. *Base mit 14 Atomen Kohlenstoff. Isolin.* Das Einzige, was auf die Existenz dieser Base hindeutet, ist ein siebenter Niederschlag, den der Verf. einmal erhielt und dessen Platingehalt mit der Formel $2(\mathrm{C_{14}H_{17}N,HCl}) + \mathrm{PtCl_4}$ übereinstimmte.

V. *Base mit 15 Atomen Kohlenstoff. Ettidin.* Ein sechster Niederschlag von dem Oel, welches fast zuletzt bei der Destillation der Basen überging, hatte die Zusammensetzung $2(\mathrm{C_{15}H_{19}N,HCl}) + \mathrm{PtCl_4}$, konnte aber selbst durch trockene Destillation, Auffangen des Destillats in Salzsäure und abermaliges Fällen mit Platinchlorid nicht ganz frei von Verunreinigungen erhalten werden.

VI. *Base mit 16 Atomen Kohlenstoff. Validin*, $\mathrm{C_{16}H_{21}N}$. Die ganz zuletzt bei der Destillation der rohen Basen übergehende Portion enthält eine kleine Menge dieser Verbindung. Das Validin unterscheidet sich vom Cinchonin in seiner Zusammensetzung nur durch den Mindergehalt von $\mathrm{C_4H_3NO}$. Der Verf. ist der Meinung, dass in dem Destillat vom Cinchonin auch noch sauerstofffreie Basen enthalten sind, die denselben Kohlenstoffgehalt wie die Chinaalkaloïde haben.

Synthese des Methyl-Allyls.

Von Ad. Würtz.

(Compt. rend. 64, 1088.)

Der Verf. hat vor einigen Jahren gezeigt (diese Zeitschr. 1863, 212), dass bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl neben anderen Kohlenwasserstoffen das Aethyl-Allyl $\mathrm{C_5H_{10}} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_5}\\\mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}$ gebildet wird, welches isomerisch, aber, wie er sich seitdem überzeugt hat, nicht identisch mit dem Amylen ist. Bei der Fortsetzung dieser Versuche fand der Verf., dass beim Erhitzen von Zinkäthyl mit gebromtem Propylen im Wasserbade kein Bromzink abgeschieden wird und dass die Reaction beider Körper auf einander, wenn sie überhaupt

stattfindet, ausserordentlich langsam ist. Ein Versuch, durch Erhitzen von Aethylenbromür mit Zinkäthyl die beiden Bromatome durch Aethyl zu ersetzen, gelang ebenfalls nicht. — Zinkmethyl wirkt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° auf das Jodallyl ein, aber es erfolgt eine sehr energische Reaction, wenn man dem Gemisch einige Stücke Natrium zusetzt und auf 120° erhitzt. Die Masse wurde fest und schwärzte sich in den meisten Röhren, nur in einer blieb sie farblos und diese Röhre lieferte, als sie bei sehr niedriger Temperatur geöffnet und darauf gelinde erwärmt wurde, einen sehr flüchtigen Kohlenwasserstoff, der condensirt und darauf mit Jodwasserstoffsäure verbunden wurde. Diese Verbindung siedete bei 115° und hatte die Zusammensetzung C_4H_8,HJ. Es war demnach ein mit dem Butylen isomerischer oder identischer Kohlenwasserstoff entstanden, aber nur in sehr geringer Menge. In grösserer Quantität lässt sich dieser Kohlenwasserstoff nach der Methode erhalten, welche zuerst vom Verf. zur Darstellung der gemischten Radicale und später in geeigneter Weise modificirt, von Fittig und Tollens zur Synthese der aromatischen Kohlenwasserstoffe angewandt wurde. Ein mit dem doppelten Volumen wasserfreien Aethers verdünntes Gemisch von Jodmethyl und Jodallyl wurde mit Natrium mehrere Stunden in zugeschmolzenen Gefässen im Wasserbade erhitzt, dann unter guter Abkühlung die Gefässe geöffnet, mit einer auf — 12° abgekühlten Vorlage verbunden und der Aether abdestillirt. Die ätherisehe Lösung wurde dann kalt mit Brom gesättigt, das überschüssige Brom mit Kali fortgenommen und darauf destillirt. Als der Aether verjagt war, wurden die zurückbleibenden Bromüre im Vacuum weiter destillirt und die Operation unterbrochen, als das Thermometer bei einem Druck von 10 Centim. auf 100° gestiegen war. Der Rückstand wurde beim Erkalten fest und bestand aus dem Tetrabromür des Diallyls. Die abdestillirten Bromüre gingen bei der fractionirten Destillation vollständig zwischen 140 und 170° oder 180°, die grösste Menge zwischen 155 und 165° über. Bei abermaliger Destillation dieses Theiles wurde ein vollständig farbloses Bromür erhalten, welches unter einem Druck von 0,7549 Meter zwischen 156 und 159° siedete und genau die Zusammensetzung und den Siedepunct des Butylenbromürs besass. Es ist ein leicht bewegliches, die Augen angreifendes Liquidum. Das spec. Gewicht wurde bei 0° = 1,8299, bei einer andern Probe, deren Siedepunct bei 156° lag = 1,8119 bei 0° gefunden. Natrium zersetzt dieses Bromür beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° rasch. Die ganze Masse wird fest und beim Oeffnen der Röhren entweicht ein Gas, welches in Röhren, die auf — 12° abgekühlt sind, zu einer Flüssigkeit condensirt werden kann, die zwischen — 4° und + 8° siedet und sich leicht mit Jodwasserstoffsäure zu einer bei 116—118° siedenden Verbindung C_4H_8,HJ vereinigt, deren spec. Gewicht bei 0° = 1,643 gefunden wurde. Das Jodwasserstoff-Butylen siedet nach de Luynes bei 118° und hat bei 0° das spec. Gewicht 1,632. Trotz dieser grossen Uebereinstimmung hält der Verf. den Schluss, dass das Me-

thyl-Allyl identisch mit dem Butylen sei, für zu gewagt, namentlich da der Kohlenwasserstoff selbst beträchtlich niedriger als das wirkliche Butylen siedet. Der Verf. will das Butylen aus dem Butylalkohol darstellen und mit seinem Kohlenwasserstoff vergleichen.

Ueber die gebromten Derivate der Gallussäure.

Von E. Grimaux.

(Compt. rend. 64, 976.)

Wenn man die Gallussäure nach und nach mit Brom versetzt und nach jedem Zusatz das Gemisch zusammenreibt, so tritt eine lebhafte Reaction ein. Das Gemisch entfärbt sich rasch unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure. Zur Darstellung der *Monobromgallussäure*[1]) $Є_7H_5BrΘ_5 = Є_6HBr\begin{cases}ЄΘ_2H\\3(ΘH)\end{cases}$ wird auf 1 Mol. Gallussäure 1 Mol. Brom (ungefähr gleiche Gewichte) angewandt, das Product der Reaction in dem Fünf- oder Sechsfachen seines Gewichtes siedenden Wassers gelöst und die filtrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen. Nach 1 oder 2 Tagen setzen sich kleine hexagonale Tafeln von Monobromgallussäure ab, später krystallisirt Dibromgallussäure in farblosen glänzenden Blättern aus. Die Krystalle der Monobromgallussäure sind gelb gefärbt, durchsichtig und glänzend, werden aber bei 100° weiss und matt. Aus der concentrirten siedenden wässrigen Lösung scheidet sich die Säure in feinen farblosen Nadeln ab. Sie ist leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, löslich in Alkohol und Aether. Ueber 200° schmilzt sie, färbt sich und zersetzt sich unter Abgabe von Bromwasserstoff und Zurücklassung von Kohle. Bei Gegenwart von Alkalien oxydirt sie sich leicht an der Luft. Mit Kalk- und Barytwasser giebt sie zuerst eine rosenrothe Färbung, die bald grün und dann orangegelb wird, mit Ammoniak und Kali färbt sie sich orangegelb, mit Eisenchlorid schwarz.

Die *Dibromgallussäure*, $Є_7H_4Br_2Θ_5 = Є_6Br_2\begin{cases}ЄΘ_2H\\3(ΘH)\end{cases}$ bildet sich zugleich mit der einfach gebromten Säure, aber man erhält sie leichter, wenn man die Gallussäure mit einem Ueberschuss von Brom zusammenreibt. Das Product der Reaction, in dem dreifachen Gewicht siedenden Wassers gelöst, giebt beim Erkalten die reine Säure. Sie krystallisirt in langen Nadeln oder in prismatischen Blättern, die spröde, glänzend, farblos oder gelblich gefärbt sind, bei 100° sich schwach färben und bei dieser Temperatur noch 1 Mol. Wasser zurückhalten, welches sie erst bei 120° verlieren, wobei sie sich färben und matt werden. Bei 140° fangen sie an zu schmelzen und sich zu zersetzen,

---

1) Vergl. über diese Hlasiwetz, diese Zeitschr. N. F. 3, 285. F.

über 200° entwickeln sie viel Bromwasserstoff und hinterlassen einen kohligen Rückstand. Die Säure ist löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser. An der Luft färbt sie sich bei Gegenwart von Alkalien sehr rasch. Einige Tropfen Kalk- oder Barytwasser färben sie lebhaft rosenroth, setzt man mehr hinzu, so wird die Lösung schön grün und nimmt, dann der Luft ausgesetzt, rasch eine intensiv rothe Farbe an. Setzt man die ätherische Lösung zu Barytwasser, so tritt eine schön indigoblaue Farbe auf, die auf Zusatz von Wasser in Roth übergeht. Ammoniak, Kali und Natron geben eine orangegelbe Farbe, die beim Verdünnen rosenroth wird. Mit Eisenchlorid tritt eine blauschwarze Färbung ein.

Ueber die directe Bildung von Stilben aus Bittermandelöl.

Von C. Greville Williams.

(Chem. News, May 17, 1867, 244.)

Das Stilben kann direct aus Bittermandelöl durch Einwirkung von metallischem Natrium erhalten werden:

$$2C_7H_6O + 4Na = C_{14}H_{12} + 2Na_2O$$

aber es treten gleichzeitig andere Producte auf. Zur Darstellung des Stilbens wurde käufliches Bittermandelöl mit der äquivalenten Menge Natrium erhitzt und das Gemisch bei hoher Temperatur destillirt, bis nichts Flüchtiges mehr überging. Das Destillat wurde dann wieder mit Natrium behandelt und fractionirt destillirt. Die erste Portion, welche unter 200° übergeht, enthält flüssige Kohlenwasserstoffe, unter denen Benzol beobachtet wurde. Die bei 200—244° übergehenden Theile liefern keine Krystalle, selbst nicht, wenn man sie mit Eis und Kochsalz abkühlt. Das zwischen 244 und 265° aufgefangene Destillat wird beim Erkalten fast ganz fest und über 265° besteht das Destillat hauptsächlich aus rohem Stilben. Die feste Substanz wurde in heissem Benzol gelöst. Beim Erkalten schieden sich schöne farblose prismatische Krystalle ab, welche nach dem Trocknen bei 113° schmolzen. Die Mutterlauge lieferte beim Stehen eine zweite Krystallisation, welche bei 116° schmolz. Die späteren Ausscheidungen hatten einen niedrigeren Schmelzpunct. Die bei 116° schmelzenden Krystalle hatten die Zusammensetzung des Stilbens $C_{14}H_{12}$. Der Verf. hat davon auch die Dampfdichte bestimmt und diese = 6,024 gefunden, während die für die Formel $C_{14}H_{12}$ berechnete = 6,228 ist. Der Schmelzpunct der bei 116° schmelzenden Krystalle stieg auf 120°, als diese mehrere Stunden auf 100° erhitzt wurden. Es kann deshalb der Schmelzpunct des reinen Stilbens nicht niedriger, als 120° liegen.[1])

---

1) Das absolut reine Stilben schmilzt bei 119,5° (s. diese Zeitschr. N. F. 3, 119. F.

Zum Verhalten der Sulfosäuren.

Von Privatdoc. Dr. V. Merz.

Die analoge Constitution von Benzolsulfosäure und Benzoësäure ergiebt als möglich das Umsetzungsverhältniss:

$$C_6H_5.SO_3Na + CO_3Na_2 = SO_4Na_2 + C_6H_5.CO_2Na.$$

Indessen wird Benzolsulfosäure-Natrium (1 Thl.) von Soda (2 Thl.) selbst bei 360—400° kaum angegriffen. Durchgreifende Zersetzung erfolgt unter Verkohlung erst weit oberhalb 400°. Hierbei zerfällt ein Theil der Benzolsulfosäure wie bei der trocknen Destillation des reinen Natriumsalzes; Schwefel entweicht in organischer Verbindung. (Dies zeigt schon die namhafte Bildung von Kohle; es bestätigte sich an den Producten einer trocknen Destillation.) Der schwarze Rückstand enthält Natriumsulfat und selbst nach langem Erhitzen und bei starker Verkohlung noch etwas Benzolsulfosäure. Sein wässeriger Auszug wurde mit Säure übersättigt, filtrirt und mit Aether geschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers blieb ein krystallinischer Rückstand, welcher nach einiger Zeit in glänzende Nadeln und Blättchen übergegangen war. Die Krystalle verhielten sich wie Benzoësäure. Ihre ammoniakalische Lösung wurde durch Salzsäure krystallinisch, die wässerige Lösung durch Eisenchlorid fleischfarben gefällt; die Krystalle sublimirten wieder zu irisirenden glänzenden Blättchen und Nadeln, ihre Dämpfe erregten Husten und Kratzen im Schlund. Die sublimirte Säure schmolz bei 117—118°; Schmelzpunct der reinen Benzoësäure 121°. — Diesem Verhalten zufolge ist die Identität mit Benzoësäure unzweifelhaft. — Leider war die Ausbeute bei allen Versuchen so spärlich, dass sie zur Elementaranalyse nicht ausreichte. Verhältnissmässig noch am meisten Benzoësäure wurde erhalten, wenn fast alle Sulfosäure zerstört worden war. Die Benzoësäure krystallisirte dann auch leicht, sonst nicht oder nur schwierig in Folge schmieriger Beimengung.

Werden Benzolsulfosäure-Kalium (1 Thl.) und Pottasche (2 Thl.) in heiss gesättigter wässeriger Lösung erhitzt, so erfolgt spurweise Einwirkung (Schwefelsäurespuren) erst bei 300°; auch nach vierstündigem Erhitzen auf 350—360° war die Umsetzung nur gering. Die gelblich gewordene Lösung enthielt wägbare Mengen von Schwefelsäure; durch überschüssige Säure erfolgte Trübung, die sich in ein Paar harzige Flocken sammelte; mit dem Filtrat geschüttelter Aether hinterliess einen schmierigen Rückstand, welcher allmälig erstarrte. Wie die Reaction mit Eisenchlorid zeigte, enthielt er Benzoësäure.

Vorläufige Versuche ergaben, dass die Phenolmonosulfosäuren sich in wässeriger Lösung c. p. leichter umsetzen, wie die Benzolsulfosäure, zwar noch nicht bei 250°, dagegen sehr merklich bei 320—330°. Das übliche Verfahren mit Aether gab wohlausgebildete Krystallisationen.

Nähere Angaben hierüber und über das Verhalten anderer Sulfo-

säuren, Carbonaten gegenüber, behalte ich mir vor. Wo directe Bildung der Carboxylsäuren nicht gelingt, dürfte die Destillation mit und über Cyankalium in manchen Fällen einen Ausweg bieten.

Noch möge bemerkt werden, dass die Benzolsulfosäure, die Phenolmonosulfosäuren und die Phenoldisulfosäure, als Baryumverbindungen in wässeriger Lösung, bei 200—210⁰ weder von Barythydrat, noch von Baryumsalzen irgendwie angegriffen werden. — Leichter als in alkalischer oder neutraler Lösung zersetzen sich die Sulfosäuren in stark sauren (Salzsäure) Flüssigkeiten. Bei 180⁰ (in Anwesenheit von Chlorbaryum) zerfällt die Benzolsulfosäure erst spurweise, merklicher unter Abscheidung von Benzol bei 200—210⁰. Doch war auch nach 6stündigem Erhitzen die Hauptmenge der Sulfosäure noch unzersetzt. Unter sonst gleichen Umständen zerfallen die Phenolmonosulfosäuren spurweise bei 100—110⁰, langsam bei 130—140⁰, ziemlich rasch bei 160—170⁰. Aber auch hier war die Zersetzung nach 4 Stunden noch nicht vollständig. Aehnliche Beziehungen ergaben sich für die Phenoldisulfosäure; in saurer Lösung scheint sie nicht weniger beständig zu sein, wie die Monosulfosäure. Hier wie dort entsteht natürlich neben Schwefelsäure Phenol.

Universitäts-Laboratorium in Zürich, den 25. Juni 1867.

Vorläufige Notiz über die Identität der Acetonsäure mit Oxyisobuttersäure.

Von Dr. Markownikoff.

Um zu prüfen, ob die Oxyisobuttersäure mit der Acetonsäure identisch sei (vergl. diese Zeitschr. N. F. 2, 502), habe ich letztere nach Städeler's nur wenig modificirter Vorschrift rein dargestellt und gefunden, dass sie ausser den von Städeler angegebenen Eigenschaften, übereinstimmend mit der Oxyisobuttersäure, die Fähigkeit besitzt, im vollkommen trocknen Zustande schon bei 50⁰ C. in schönen langen weissen Nadeln zu sublimiren, die bei 79⁰ C. schmelzen. (Der Schmelzpunct der Oxyisobuttersäure ist 80⁰ C.) Auch die übrigen Eigenschaften der Acetonsäure und ihres characteristischen Zinksalzes sind die nämlichen, welche ich bei der Oxyisobuttersäure beobachtet habe.

Ich halte es durch diese und frühere Versuche (diese Zeitschr. N. F. 2, 502) für erwiesen, dass Frankland's Dimethoxalsäure, Städeler's Acetonsäure und meine zuerst aus Monobromisobuttersäure dargestellte Oxyisobuttersäure identisch sind.

Leipzig, den 26. Juni 1867.
Laboratorium des Prof. Kolbe.

Vorläufige Notiz über Oxysulfobenzid.

Von Dr. L. Glutz.

Es ist noch immer unentschieden, ob das Phenol als Phenyloxydhydrat $C_{12}H_5O.HO$ oder als Oxybenzol $C_{12}H_5O_2.H$ aufgefasst werden muss. Ist dasselbe Oxybenzol, so lässt sich erwarten, dass es gleich dem Benzol bei Einwirkung von Schwefelsäure neben Oxyphenylschwefelsäure ein dem Sulfobenzid $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$ correspondirendes Oxysulfobenzid $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_2\\C_{12}H_5O_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$ liefern wird.

Es ist mir in der That gelungen, diese Verbindung aus Phenol und Schwefelsäure zu erhalten. Sie entsteht durch mehrstündiges Erhitzen einer Mischung von 2 Thln. Phenylsäure und 3 Thln. gewöhnlicher Schwefelsäure auf 160° bis 170° C. Wird diese Mischung hernach in kaltes Wasser eingetragen, so scheidet sich nach dem Erkalten Oxysulfobenzid in schwach gefärbten Krystallnadeln aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser sind die Krystalle ziemlich farblos und rein.

Das Oxysulfobenzid ist in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem dagegen, wie in Alkohol und Aether leicht löslich. Auch von den Alkalien und deren kohlensauren Salzen wird es in reichlicher Menge gelöst. Es besitzt überhaupt die Eigenschaften einer schwachen Säure. Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten die Verbindung: $\left.\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_4N\end{matrix}\right\}O_2\\C_{12}H_5O_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$, woraus sich durch Vermischen ihrer Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd eine entsprechende Silberverbindung gewinnen lässt.

Gewöhnliche Salpetersäure verwandelt es beim Erhitzen in Nitrooxysulfobenzid: $\left.\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2\\C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$, eine in kaltem Wasser unlösliche, in heissem Wasser wenig lösliche krystallinische Verbindung. Sie fällt aus heisser alkoholischer Lösung beim Erkalten in mikroskopischen rhombischen Täfelchen nieder. — Sie wird von den Alkalien und deren kohlensauren Salzen mit tief rothgelber Farbe leicht gelöst. Die beim Verdampfen hinterbleibenden neutralen Salze enthalten zwei Aequivalente Metall an Stelle zweier Wasserstoffatome des Nitrooxysulfobenzids.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Oxysulfobenzid bei gewöhnlicher Temperatur unverändert auf. Wird aber diese Lösung erhitzt, so fällt davon hernach beim Vermischen mit Wasser nichts mehr aus. Jedenfalls hat es sich dabei mit der Schwefelsäure zu Oxyphenylschwefelsäure vereinigt.

Ausführlichere Mittheilungen über diesen interessanten Körper werde ich in der Kürze nachfolgen lassen.

Leipzig, den 24. Juni 1867.
Laboratorium des Prof. Kolbe.

Notizen über Schwefelphenyl.

Von C. Gilbert Wheeler.

Durch Reduction von Phenylsulfonchlorid mit Zink und Schwefelsäure wird Phenylsulfhydrat und Phenylbisulfid erhalten. Wird das Gemenge dieser in der eben hinreichenden Menge warmen Alkohols gelöst, so krystallisirt Phenylbisulfid in schönen Nadeln, während das ölige Phenylsulfhydrat noch in Lösung bleibt. Wird Phenylbisulfid mit Brom zusammengebracht, so tritt heftige Erwärmung ein und es verflüssigt sich, in welchem Zustande es lange bleibt. Wenn nach weiterem Bromzusatz keine Erwärmung mehr stattfindet, so lässt man das überschüssige Brom verdunsten und krystallisirt wiederholt aus heissem Alkohol. Die Analysen entsprachen der Formel C_6H_5BrS[1]). Es hat sich somit Brom (1 Atom) zu einem Atom Phenylbisulfid addirt.

Das Bromphenylsulfid stellt perlmutterglänzende Blättchen dar, leicht in Aether, weniger in Alkohol, nicht in Wasser löslich, besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, ist unverändert flüchtig. Es wäre interessant das Bromid ins Cyanid zu verwandeln, welch letzteres beim Behandeln mit Kali eine der Oxybenzoesäure entsprechende „Sulfysäure" geben müsste, die vielleicht isomer der Säure aus Kaliumsulfhydrat mit Chlorbenzoesäure wäre.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix}\right\}S + KOH + H_2O = H_3N + (C_6H_5S)CO.OK.$$

Gelegentlich hoffe ich diese Reaction zu versuchen.

Nürnberg, im Juni 1867.

Ueber einige Derivate des Tyrosins.

Von Dr. G. Beyer.

(Inaug. Diss. Marburg. aus Arch. Pharm. [2] 130, 44.)

Zur Darstellung des Tyrosins in grösserer Menge wurden 6000 Grm. Hornspäne, 12,000 Grm. englische Schwefelsäure und 60,000 Grm. Brunnenwasser im kupfernen Kessel 16 Stunden gekocht, dann mit Kalkhydrat neutralisirt, durch Spitzbeutel filtrirt und der Gyps noch zweimal mit Wasser ausgekocht. Sämmtliche Filtrate wurden

---

1) C = 12; O = 16.

zur Hälfte eingedampft, der in Lösung gebliebene Tyrosinkalk mit Schwefelsäure zerlegt und die saure Lösung nach dem Filtriren mit Bleiweiss zu einem dünnen Brei angerührt. Das Tyrosin geht dabei als Tyrosinblei in Lösung, welches dann durch Schwefelwasserstoff vollständig zerlegt wird. Das entstehende Schwefelblei ist zugleich das wirksamste Entfärbungsmittel und es hat sich als sehr zweckmässig gezeigt, die Flüssigkeit vor dem Auskrystallisiren noch mit einer beträchtlichen Menge frisch bereiteten Schwefelbleies längere Zeit zu kochen. Das Tyrosin, welches in der syrupähnlichen Masse sehr löslich ist, krystallisirt aus der entfärbten Lösung leicht aus und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein weiss erhalten. Die sehr concentrirte Mutterlauge enthält grosse Mengen von Leucin; da dieses aber sich nur sehr langsam ausscheidet, muss man die Lauge einige Monate stehen lassen. Dann wird das Ausgeschiedene gesammelt und mit Alkohol ausgekocht, wobei noch eine kleine Menge Tyrosin als unlösliches Pulver zurückbleibt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Leucin in deutlich sternförmig gruppirten weissen Nadeln. Das Tyrosin wurde in salpetersaures Salz übergeführt und daraus nach Städeler's Vorschrift Nitrotyrosin bereitet.

Amidotyrosin $\Theta_9H_{12}N_2\Theta_3$ wurde aus dem Nitrotyrosin durch Reduction mit Zinn und verdünnter Salzsäure erhalten. Die noch warm vom Zinn abgegossene und mit Schwefelwasserstoff ausgefällte Lösung muss möglichst rasch bis zur Krystallhaut abgedampft und, um Bräunung zu verhindern, während des Abdampfens von Zeit zu Zeit mit etwas Schwefelwasserstoffwasser versetzt werden. Man erhält dann das salzsaure Amidotyrosin schon fast farblos. Dieses wird in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und mit Aetznatron versetzt. Ein Ueberschuss von Natron muss sorgfältig vermieden werden. Selbst bei grosser Concentration scheiden sich keine Krystalle von Amidotyrosin ab. Es ist daher nothwendig, dass die Mischung, nachdem das sich in beträchtlicher Menge abscheidende Harz abfiltrirt ist, bei 100° so weit abgedampft wird, dass die Masse noch warm als dünner Brei erscheint. Man lässt dann im Vacuum erkalten. Bei der angegebenen Concentration bleibt das Kochsalz gelöst und kann durch Abpressen zwischen Papier entfernt werden. Das freie Amidotyrosin ist ein krystallinisches Pulver, es ist wasserfrei, in Wasser sehr leicht, in heissem Alkohol schwer löslich. In trocknem Zustande ist es luftbeständig, zieht aber leicht Feuchtigkeit an und bräunt sich dann. Bei 100° wird es nicht verändert, bei höherer Temperatur zerlegt es sich und destillirt in öligen Striemen, die beim Erkalten krystallinisch erstarren. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren und bildet gut krystallisirende Salze.

Salzsaures Amidotyrosin $\Theta_9H_{12}N_2\Theta_3,2HCl + H_2\Theta$ krystallisirt in langen Nadeln, bildet zuweilen aber nur ein weisses hygroskopisches Pulver, bleibt bei 100° unverändert und verliert bei 120°, ohne sich zu schwärzen, das Krystallwasser. In wässriger Lösung färbt es sich rasch braunviolett. In Alkohol ist es weit leichter, als die

freie Base löslich, in Aether unlöslich. Beim Kochen der Lösung mit Silberoxyd oder Platinchlorid scheiden sich die Metalle ab und es bleibt ein Harz zurück, welches in ammoniakhaltigem Wasser löslich ist.

Saures schwefelsaures Amidotyrosin $C_9H_{12}N_2O_3,2H_2SO_4$. Salzsaures Amidotyrosin wurde mit mässig verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schied sich das Salz in wenig gefärbten, in Wasser leicht löslichen, wasserfreien Warzen ab.

Neutrales schwefelsaures Amidotyrosin $C_9H_{12}N_2O_3,H_2SO_4$. Eine abgewogene Menge des vorigen Salzes giebt mit einer äquivalenten Menge freien Amidotyrosins in concentrirter Lösung gemischt, gut ausgebildete Krystalle von neutralem Salz. Dieses wird durch schwefelsaures Silber in derselben Weise zerlegt, wie das salzsaure Salz.

Schwefelsaures Amidotyrosin — schwefelsaures Zink. $ZnSO_4 + 2(C_9H_{12}N_2O_3,H_2SO_4)$ entsteht durch Vereinigung des schwefelsauren Amidotyrosins mit Zinkvitriol in äquivalenten Mengen. Es krystallisirt leicht.

Ueber das Amylenäthylat, eine mit dem Aethylamyläther isomere Verbindung. Beobachtungen über die Bildung gemischter Aether.

Von Reboul und Truchot.

(Compt. rend. 64, 1243.)

Bei der Behandlung des Hexylchlorürs aus Petroleum mit alkoholischem Kali bildet sich, wie schon Pelouze und Cahours fanden, Hexylen C_6H_{12}, aber es bildet sich auch zugleich und zwar nahezu in äquivalenter Menge der *Aethyl-Hexyläther*, der leicht zu isoliren ist.[1]) Bromwasserstoffsäure spaltet diesen Aether in zugeschmolzenen Röhren bei 100° in Bromäthyl und Bromhexyl. Das Heptyl-, Octyl- und Decylchlorür verhalten sich genau so, wie das Hexylchlorür, sie geben die von Pelouze und Cahours beschriebenen Kohlenwasserstoffe, daneben aber die gemischten Aether, welche die Verf. dargestellt haben und später beschreiben wollen. — Das Amylchlorür liefert bei gleicher Behandlung ebenfalls neben dem, als Hauptproduct auftretenden Aethylamyläther, eine ansehnliche Quantität Amylen, ja selbst das Bromäthyl liefert neben gewöhnlichem Aether etwas Aethylen. — Bei allen Chlorüren und Bromüren der ganzen Reihe finden demnach dieselben Reactionen statt, nur dass die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei den ersteren Gliedern nur in untergeordnetem Masse stattfindet, während sie zunimmt, je mehr man in der Reihe aufsteigt und schliesslich zur Hauptreaction wird.

---

1) Dieselbe Beobachtung ist bereits von Schorlemmer gemacht (siehe diese Zeitschr. N. F. 2, 606). Diese Angaben der Verf. über die Eigenschaften dieses Aethers stimmen mit denen von Schorlemmer überein. F.

Amylenäthylat. 120 Cc. Bromwasserstoffamylen wurden in verschlossenen Gefässen mit überschüssigem concentrirtem alkoholischem Kali zersetzt. Wasser schied dann eine leichte Schicht ab, welche gewaschen, getrocknet und destillirt wurde. Sie bestand zum grössten Theil, wie schon Würtz gezeigt hat, aus Amylen, aber nicht vollständig, denn gegen Ende der Destillation stieg das Thermometer rasch und zwischen 100 und 105° ging eine eigenthümlich riechende ätherische Flüssigkeit über, welche, um Spuren von Brom zu entfernen, 12 Stunden mit einem Natriumkügelchen in verschlossenen Gefässen auf 100° erhitzt wurde. Bei abermaliger Destillation wurden darauf 6—8 Cc. des reinen Productes erhalten. Diese Verbindung hat die Zusammensetzung des Aethylamyläthers, mit welchem sie indess nur isomerisch, aber nicht identisch ist. Sie siedet bei 102—103° unter einem Druck von 0,742 M., also 9—10° niedriger als der Aethylamyläther, dessen Siedepunct bei 112° liegt. Das spec. Gewicht ist nahezu dasselbe, nämlich 0,759 bei 21°, während das des Aethylamyläthers 0,764 bei 18° ist. Der Geruch beider Verbindungen ist auch verschieden. Noch deutlicher zeigt sich die Verschiedenheit aber beim Behandeln mit Bromwasserstoff in verschlossenen Gefässen bei 100°; während der Aethylamyläther hierbei Bromäthyl und Bromamyl liefert, spaltet sich der neue Aether in Bromäthyl und Bromwasserstoff-Amylen. Die Verf. geben dem neuen Aether, um ihn von der isomeren Verbindung zu unterscheiden, die Formel $C_5H_{10}\left\{\begin{matrix}H\\ C_2H_5O\end{matrix}\right.$. Es scheint hiernach, als ob den gewöhnlichen Aethern eine andere Reihe isomerer Verbindungen parallel läuft, als deren Typus das Amylenäthylat betrachtet werden kann und deren einzelne Glieder sich auf dieselbe Weise wie dieses werden erhalten lassen.

Versuche über Oxydation mit Hülfe von Holzkohle.

Von F. Crace Calvert.

(Chem. Soc. J. 5, 293 und Compt. rend. 64, 1246.)

Versuche von Stenhouse (Chemist 1855 u. 1857) haben gezeigt, dass, wenn man ein in Verwesung begriffenes Thier mit Holzkohle umgiebt, alle übelriechenden Gase und Dämpfe von dem in der Holzkohle absorbirt enthaltenen Sauerstoff so vollständig oxydirt werden, dass der unangenehme Geruch ganz verschwindet. Der Verf. hat eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um zu untersuchen, wie weit die Oxydation unter diesen Umständen geht und ob dieselbe als allgemeine Methode bei organischen Verbindungen anwendbar ist. Die Versuche wurden mit Stücken von Buchsbaumkohle ausgeführt, die möglichst genau 1 Cubikzoll gross waren. Diese wurden mit mässig verdünnter Salzsäure behandelt und darauf mit destillirtem Wasser

gewaschen, um alle Mineralsubstanzen, namentlich kohlensaure Alkalien zu entfernen. Nach dem Trocknen wurde ein solcher Würfel zum Rothglühen erhitzt und noch glühend in einen über Quecksilber stehenden Cylinder eingeführt, in welchem sich ein abgemessenes Volumen Sauerstoffgas befand. Gewöhnlich dauerte es 24 Stunden, bevor die Condensation aufhörte. Erst dann wurde das zu oxydirende Gas hinzugebracht und das Ganze so lange sich selbst überlassen, bis keine weitere Absorption mehr wahrnehmbar war. Die Kohle wurde dann entfernt und die Oxydationsproducte sorgfältig untersucht.

Feuchte schweflige Säure wurde durch die Kohle rasch in Schwefelsäure verwandelt, ebenso Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Bildung von Wasser. Mit Ammoniak konnten keine sichern Resultate erhalten werden, aber Salpetersäure war jedenfalls nicht entstanden. Phosphorwasserstoff verwandelte sich in Phosphorsäure und Wasser. — Als einige Tropfen Holzgeist in den Cylinder gebracht wurden, konnte nach 24 Stunden aus der Holzkohle eine Flüssigkeit ausgezogen werden, welche auf Silbersalze stark reducirend wirkte, aber da dieselbe auf Quecksilbersalze nicht einwirkte und Lackmuspapier nicht röthete, so ist es wahrscheinlich, dass sich keine Ameisensäure, sondern ein intermediäres Oxydationsproduct gebildet hat. Bei Anwendung von Aethylalkohol wurden beträchtliche Quantitäten von Essigsäure erhalten und ebenso bildete sich aus Amylalkohol Valeriansäure. Aethylen und Propylen lieferten Kohlensäure und Wasser, aber keine organische Säuren und überhaupt keine feste oder flüssige organische Producte. Das Amylen gab ebenfalls Kohlensäure, aber hierbei bildete sich noch ein anderes Product, welches den Geruch des Amyläther besass.

Oxydation der Säuren der Milchsäure-Reihe.[1])

Von Th. Chapman und Miles H. Smith.

(Chem. Soc. J. 5, 296.)

Aethomethoxalsäure. Diese Verbindung wurde aus dem entsprechenden, nach Frankland und Duppa's Angaben dargestellten Aether erhalten. Es war indess ganz unmöglich diesen Aether von constantem Siedepunct zu erhalten, da er augenscheinlich *Diäthoxaläther* enthielt, von welchem er nicht getrennt werden konnte. 28 Grm. dieses unreinen Aethers wurden mit einem kleinen Ueberschuss an Kali digerirt, der gebildete Alkohol abdestillirt, das Kalisalz mit Schwefesäure bis zur sauren Reaction versetzt und darauf mit 200 Cc. der 10proc. Chromsäurelösung erwärmt. Sobald die Reaction eintrat, wurde das Feuer entfernt. Grosse Mengen von Kohlensäure ent-

1) Vergl. diese Zeitschr. N. F. 3, 308.

wickelten sich und es destillirte mit dem Wasser eine Flüssigkeit über, welche dem Propion ähnlich roch. — Auf Zusatz von Chlorcalcium zu dem wässrigen Destillat und partieller Destillation wurde noch mehr von diesem Körper erhalten. Gereinigt und durch fractionirte Destillation von etwas Propion (Zersetzungsproduct der die Säure verunreinigenden Diäthoxalsäure) getrennt, war derselbe ein farbloses, bei 82—83° siedendes Liquidum von der Zusammensetzung $\text{Є}_4\text{H}_8\Theta$, welches sich mit sauren schwefligsauren Alkalien unter Freiwerden von Wärme vereinigt. Die entstehende Verbindung ist aber sehr leicht löslich in Wasser und wird bei der Temperatur des Wasserbades zersetzt. Bei der Oxydation liefert dieser Körper nur Essigsäure. Die Verf. halten ihn deshalb für identisch mit dem Methylaceton. Die Aethomethoxalsäure spaltet sich demnach bei der Oxydation ganz in derselben Weise wie die Diäthoxalsäure:

$$\begin{matrix}\text{Є}\left\{\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_5\\\text{ЄH}_3\end{matrix}\right\}\text{H}\Theta\\ \text{Є}\Theta\text{H}\Theta\end{matrix} + \Theta = \text{Є}\left\{\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_5\\\text{ЄH}_3\end{matrix}\right\}\Theta + \text{H}_2\Theta + \text{Є}\Theta_2$$

und

$$\text{Є}\left\{\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_5\\\text{ЄH}_3\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta_3 = 2\text{Є}_2\text{H}_4\Theta_2.$$

Anwendung des Glycerins als Conservationsmittel für Schwefelwasserstoffwasser. Von Lepage. — Der Verf. hat gefunden, dass das Schwefelwasserstoffwasser viel haltbarer wird, wenn es Glycerin erhält. Er sättigt deshalb verdünntes chemisch reines Glycerin mit Schwefelwasserstoffgas und benutzt diese Lösung als Reagenz. Eine solche Flüssigkeit absorbirt weniger Gas als das Wasser, aber während eine wässrige Lösung in einem oft geöffneten Gefäss nach 6—8 Wochen nahezu vollständig zersetzt ist, zeigt eine Lösung in Glycerin nach Verlauf derselben Zeit und unter denselben Verhältnissen nur eine geringe Abnahme in ihrer Stärke. Der Verf. hofft auf dieselbe Weise eine Lösung von Ammoniumsulfhydrat halthar machen zu können. (J. pharm. 5, 256.)

Ueber die Bestimmung des Jodgehaltes in den Jodlaugen der Anilinfarbenfabriken. Von R. Fresenius. — Die aus Anilinfarbenfabriken in den Handel gebrachten Jodlaugen enthalten neben Jodalkalimetallen auch arsensaure, arsenigsaure u. s. w. Alkalien, sowie Jod in organischen Verbindungen. Sie werden nur dem Jodgehalt nach bezahlt und zu dessen Bestimmung empfiehlt der Verf. folgendes Verfahren: Etwa 10 Grm. der Lauge versetzt man mit 2 Grm. concentrirter Kalilauge, dampft in einer Porcellan-, Silber- oder Eisenschale zur Trockne und glüht den Rückstand längere Zeit schwach, bis die organischen Substanzen zerstört sind. Dieses Glühen muss man wegen des dabei auftretenden Kakodyloxyds in einem guten Abzuge vornehmen. Den erkalteten Rückstand erschöpft man mit siedendem Wasser, bringt das Filtrat auf 250 Cc. und bestimmt in 20 Cc. desselben das Jod, indem man dieses in einer Stöpselflasche durch Schwefelsäure und Untersalpetersäure frei macht, durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff von der sauern Flüssigkeit trennt, den Schwefelkohlenstoff wiederholt mit Wasser schüttelt, bis dieses Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, und schliesslich mit unterschwefligsaurem Natron titrirt.

Uboldini hat beobachtet, dass viele neutrale Alkalisalze, namentlich

Kochsalz, aus Jodkalium beim Glühen Jod austreiben, es war aber zu fürchten, dass bei dem oben vorgeschriebenen Glühen zur Zerstörung der organischen Substanzen, Jod verloren gehen könnte. Directe Versuche haben den Verf. aber überzeugt, dass bei Anwendung überschüssigen Alkalis auch keine Spur Jod entweicht. (Z. analyt. Chem. 5, 318.)

Ueber die volumetrische Bestimmung des Eisens mittelst Kupferchlorür. Von J. Hoch und C. Clemm. — Die Verf. prüften die von Winkler angegebene Titrirmethode auf Eisen, bei der das Eisen als Oxydsalz in Lösung ist, mit Rhodankalium gefärbt wird und nun Kupferchlorür zugesetzt wird, bis die rothe Farbe verschwindet und eine Trübung von Kupferchlorür eintritt. Ihre Resultate fassen die Verf. folgendermaassen zusammen: Die beiden Erscheinungen, die die Beendigung der Reaction anzeigen sollen, Entfärbung und Trübung, treten nicht immer gleichzeitig ein, so dass man entweder auf Entfärbung oder auf Trübung titriren muss. Bei der Titrirung auf Trübung bekommt man nur dann brauchbare Resultate, wenn man stets unter ganz gleichen Verhältnissen arbeitet. Der Verbrauch an Kupferchlorür steigt bei gleichem Eisenoxydgehalt mit der Verdünnung der Flüssigkeit und nimmt ab mit vermehrten Zusatz von Rhodankalium. — Auch die Titrirung auf Entfärbung kann keine genaueren Resultate geben, da häufig die Entfärbung vor der Trübung eintritt, zuweilen aber auch die noch nicht entfärbte Lösung sich trübt. Die Verf. machten die Beobachtung, dass eine mit Rhodankalium roth gefärbte Eisenoxydlösung bei Zusatz einer Lösung von Kupferchlorid zunächst verblasst und bei grossem Ueberschuss des letzteren schliesslich grün gefärbt erscheint. Diese Verhältnisse werden jedenfalls auf die Entfärbung der Flüssigkeit bei der obigen Titrirung von Einfluss sein. (Z. analyt. Chem. 5, 325.)

Gang der qualitativen chemischen Analyse zur Auffindung der häufiger vorkommenden Stoffe ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. Von E. Zettnow. — Der Verf. theilt die von ihm berücksichtigten Elemente in folgende Classen: 1. Pb, Hg_2, Ag; 2. Ca, Ba, Sr; 3. NH_4, Na, K; 4. As, Sb, Sn, Hg, Cu, Cd, Bi; 5. Fe, Cr, Al; 6. Mg, Mn, Co, Ni; 7. Zn. Er nimmt an, diese sämmtlichen Elemente seien in wässriger Lösung und fällt dann 1. Pb, Hg_2 und Ag durch Salzsäure. Die drei Chlormetalle trennt er nach üblichen Methoden. Aus dem Filtrat von 1. fällt er 2. mit verdünnter Schwefelsäure den Rest von Pb, ferner zum Theil Ca und sämmtliches Ba und Sr. Dem Niederschlage entzieht er mit Wasser das Calcium, durch eine ammoniakalische Lösung von weinsaurem Ammonium nachher das Pb und trennt die Sulfate von Ba und Sr nach der gewöhnlichen Methode. 3. Etwa den 4. Theil von dem Filtrat von 2. kocht der Verf. mit Barythydrat, er erkennt so etwa vorhandenes NH_4. Nach der Entfernung des Baryts durch kohlensaures Ammonium dampft er zur Trockne und prüft den eben geglühten Rücktand auf Na und K. 4. Den bei 3. nicht gebrauchten Theil des Filtrats von 2. bringt Zettnow in ein Kölbchen, das mit einem Kork verschlossen wird, der eine ausgezogene Glasröhre trägt. Durch Zusatz von Zink wird Wasserstoff entwickelt und dieses entweichende Gas untersucht er auf As und Sb nach der üblichen Methode. Von den noch in der Lösung befindlichen Metallen werden Sn, Sb, Hg, Cu, Cd, Bi als solche auf dem Zink niedergeschlagen und macht der Verf. darauf aufmerksam, dass diese Abscheidung sehr leicht bewirkt wird, wenn man ein Stück Platinblech mit dem Zink in das Kölbchen bringt. Die abgeschiedenen Metalle werden auf einem Filter gesammelt und nach dem Waschen mit Salpetersäure behandelt. Alle lösen sich bis auf Sn und Sb. Der weisse Rückstand wird in Salzsäure gelöst und in der Lösung weist man Sb durch die bekannte Reaction in der Platinschale bei Gegenwart von metallischem Zink nach, während etwa vorhandenes Sn sich zeigt, wenn man die salzsaure Lösung in der Platinschale

kocht und nachher in Quecksilberchlorid filtrirt. Von der salpetersauren Lösung prüft man einen Theil mit Zinnchlorür auf Hg. Den Rest der salzsauren Lösung kocht man mit Natronlauge und übergiesst den ausgewaschenen Niederschlag mit Ammoniak und Salmiak. Allein Bi bleibt ungelöst, man löst dieses in Salzsäure und prüft die Lösung durch Wasser. Cu und Cd sind in ammoniakalischer Lösung und ersteres kann leicht durch Ferrocyankalium, letzteres durch überschüssige Natronlauge erkannt werden. 5. Das Filtrat von den in 4. getrennten Metallen oxydirt man mit Salpetersäure und prüft einen Theil davon mit Rhodankalium auf Fe. Der mit Ammoniak neutralisirte Rest wird mit kohlensaurem Baryum geschüttelt und dadurch Cr und Al gefällt. Der Niederschlag wird gewaschen, mit Schwefelsäure gekocht und die Lösung filtrirt. Der mit Natronlauge im Ueberschuss versetzten Flüssigkeit setzt man so lange übermangansaures Kalium zu, bis sie davon schwach roth gefärbt erscheint (zur Oxydation des Chromoxyds), kocht auf und filtrirt. Das Filtrat theilt man in zwei Theile, prüft den einen mit Essigsäure und Bleiacetat auf Chromsäure und den andern mit Salmiak auf Al. (Wenn in der Flüssigkeit Phosphorsäure, Borsäure u. s. w. ist, versetzt der Verf. dieselbe mit Eisenchlorid ehe er mit kohlensaurem Barium schüttelt) 6. Durch Schwefelsäure wird aus dem Filtrat von dem Baryumniederschlage in 5. das Baryt entfernt und dann durch kohlensaures Ammonium Mn und etwa noch in Lösung befindliches Ca gefällt, beide werden wie gewöhnlich nachgewiesen. Im Filtrat sind noch Mg, Ni, Co. Durch phosphorsaures Natrium entfernt man Mg, dampft das Filtrat dann zur Trockne, nimmt den Rückstand in Salzsäure auf und reagirt mit salpetrigsaurem Kalium und Essigsäure auf Co, im Filtrat dann mit Natronlauge auf Ni. 7. Auf Zn prüft der Verf. endlich, indem er einen Theil des Filtrats von den Niederschlägen durch Salzsäure und Schwefelsäure mit Natronlauge kocht, abfiltrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak und Salmiak kocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht, wieder filtrirt und schliesslich dem Filtrat Ferrocyankalium zusetzt.

(Pogg. Ann. 130, 324.)

Ueber die Bestimmung kleiner Arsenmengen in Kiesen. Von Dr. F. Muck. — 3—5 Grm. des fein gepulverten Kieses schmilzt der Verf. mit der geeigneten Menge kohlensaurem Alkali und Salpeter zusammen, zieht die Schmelze mit Wasser aus und filtrirt. Das Filtrat säuert er, gleichgültig, ob darin etwas durch das Filter gegangenes Eisenoxyd suspendirt ist, mit Salzsäure an, setzt so viel Eisenchlorid zu, dass durch Ammoniak ein brauner Niederschlag entsteht, filtrirt, löst den Niederschlag wieder in Salzsäure, dampft die Lösung ein, um die aus dem Porcellantiegel stammende Kieselsäure abzuscheiden, löst den Rückstand wieder auf in Salzsäure und filtrirt von der Kieselsäure ab. (Diese Abscheidung der Kieselsäure hält Fresenius für unnöthig, ja schädlich, weil dadurch Chlorarsen verflüchtigt werden könnte.) Die Lösung behandelt man dann mit schwefliger Säure um das Eisenoxyd zu reduciren, kocht den Ueberschuss der schwefligen Säure fort und fällt mit Schwefelwasserstoff. Das vom überschüssigen Schwefel ganz freie Schwefelarsen löst sich leicht in rauchender Salpetersäure und erlaubt die Bestimmung des Arsens als arsensaure Ammon-Magnesia mit grosser Schärfe. (Z. analyt. Chem. 5, 312.)

Erkennung freien Alkalis in Seifen und andern alkalisch reagirenden Salzen. Von W. Stein. — Stas hat vorgeschlagen die Seife u. s. w. mit Quecksilberchlorür zusammenzureiben, eine Schwärzung desselben zeigt freies Alkali an. Der Verf. hält die Anwendung von Quecksilberchlorid für geeigneter, weil man damit in Lösungen reagiren kann. Die Empfindlichkeit des Sublimats ist aber nicht gross, eine Kalilösung, die 1 Th. KO in 1666 Th. enthielt, gab keine Reaction mehr. Noch besser ist es eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul anzuwenden, mit der

freies Alkali noch gefunden werden kann, wenn 3332 Th. der Lösung nur 1 Th. KO enthalten. (Z. analyt. Chem. 5, 292.)

Vollständige Zersetzung des Harnstoffs durch unterbromigsaures Natron. Von Dr. E. Dietrich. — Der Verf. hat seine früher mitgetheilten Versuche (diese Zeitschr. N. F. 2, 635), bei denen er den Stickstoffgehalt der Ammoniaksalze dadurch bestimmte, dass er dieselben durch unterchlorigsaures Natron zersetzte und das entwickelte Stickgas mass, weiter verfolgt, um auch in organischen Substanzen den Stickstoff zu bestimmen. Er wendet ganz den früher beschriebenen Apparat an, nimmt aber eine Zersetzungsflüssigkeit, die aus 50 Cc. einer Natronlauge und 2 Cc. Brom besteht. Die Natronlauge besteht aus 2 Vol. Wasser auf 1 Vol. Natronlauge von 1,36 spec. Gew. 50 Cc. davon reichen aus, um 150 Milligrm. Harnstoff zu zersetzen, die Entwicklung des Stickstoffs ist sehr regelmässig und ruhig, die Resultate zeigen eine grosse Genauigkeit. Der Verf. fand 46,66—46,70 Stickstoff im Harnstoff, der 46,66 Stickstoff enthalten soll. Es ist ihm nicht gelungen auf ähnliche Weise die Harnsäure zu zersetzen, er hofft aber durch weitere Versuche die Verbrennung mit Natronkalk zur Stickstoffbestimmung entbehrlich zu machen. (Z. analyt. Chem. 5, 293.)

Prüfung des rohen essigsauren Kalks auf seinen Gehalt an Essigsäure. Von R. Fresenius. — Die Methode, nach der man den Werth eines reinen essigsauren Kalks bestimmt, indem man ihn mit Wasser auskocht, die Lösung eindampft, bei Luftzutritt glüht, den Kalkrückstand alkalimetrisch bestimmt und für je 1 Aeq. so gefundenen Kalk 1 Aeq. Essigsäure in Rechnung bringt, lässt sich bei den häufig im Handel vorkommenden Sorten von essigsaurem Kalk, der einfach durch Sättigen des Holzessigs mit Kalk dargestellt wurde, nicht anwenden. Aus solchem essigsauren Kalk gehen auch Combinationen des Kalks mit den empyreumatischen Substanzen in Lösung. Zur Untersuchung eines solchen Kalks muss man ein Destillationsverfahren anwenden. Man kann nun den essigsauren Kalk in einer Retorte wiederholt mit Salzsäure übergiessen und den Inhalt der Retorte zur Trockne verdampfen, sämmtliche Destillate vereinigen und in einem aliquoten Theile durch Titration mit Normalkalilauge den gesammten Säuregehalt, in einem andern als durch Silberlösung die Salzsäuremenge bestimmten. Eine einfache Rechnung ergiebt dann den Gehalt des Kalksalzes an Essigsäure resp. an reinem essigsaurem Kalk. — Der Verf. hat sich nun bemüht, die Salzsäure durch andere nicht flüchtige Säuren zu ersetzen. Schwefelsäure lässt sich nicht gut anwenden, weil durch die Wirkung derselben auf die empyreumatischen Substanzen schweflige Säure entsteht und diese, später noch theilweise an der Luft zu Schwefelsäure oxydirt, in dem Destillate enthalten sein würde. Mit grossem Vortheile aber wendet man Phosphorsäure an. Man bringt etwa 5 Grm. des zu prüfenden essigsauren Kalks in eine Retorte, übergiesst sie mit 50 Cc. Wasser und 50 Cc. einer, von Salpetersäure ganz freien Phosphorsäure von 1,2 spec. Gew. Man destillirt mit der Vorsicht, dass nichts überspritzt, den Inhalt der Retorte zur Trockne, übergiesst wieder mit 50 Cc. Wasser, destillirt wieder, und wiederholt die Operation noch ein drittes Mal. Alle Destillate werden vereinigt und auf 250 Cc. gebracht. In je 50 oder 100 Cc. titrirt man dann die Essigsäure mit Normalalkalilauge. Man darf nie versäumen das Destillat auf Salzsäure zu prüfen und muss, wenn solche in erheblicher Menge vorhanden ist, mit Silberlösung titriren. — Die angeführten Beleganalysen ergeben gute Resultate. (Z. analyt. Chem. 5, 315.)

Ueber eine besondere Art der Auflösung des Jods bei Gegenwart gewisser organischer Verbindungen. Von Prof. Hlasiwetz. — Wässerige Lösungen von Resorcin, Orcin und Phloroglucin zeigen die auffallende Eigenschaft, dass sie (besonders beim Erwärmen) beträchtliche Mengen

Jod auflösen, ohne sich zu färben. Unmittelbar um das eingetragene Jod herum bildet sich eine gelbbraune Schichte, die, wie sie sich mit der übrigen Flüssigkeit mischt, in ihr unter Entfärbung verschwindet, etwa so, wie wenn man Jod in verdünnter Kalilauge auflöst. Man kann die Flüssigkeit kochen, ohne dass eine Spur Joddampf fortgeht; erst wenn ihr Lösungsvermögen überschritten ist, färbt sie sich und es entweicht der Ueberschuss des Jods beim Erhitzen. Diese Lösungen reagiren fast ganz neutral, und es bildet sich kein oder nur Spuren von Jodwasserstoff. Eine Stärkelösung zeigt kein freies Jod an; ebensowenig färbt sich beim Schütteln damit Schwefelkohlenstoff. Ja man kann sogar den Versuch umkehren und findet, dass eine dunkelviolette Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff beim Schütteln mit der Lösung einer der genannten Verbindungen total entfärbt wird. Bereitet man sich eine verdünnte alkoholische Jodlösung von bestimmtem Gehalt und versetzt anderntheils die Lösung einer gewogenen Menge der Substanz mit einigen Tropfen dünner Stärkeabkochung, so kann man mit der ersteren die letztere unter denselben Erscheinungen abtitriren, wie Jod mit schwefliger Säure. Die dabei erhaltenen Zahlen werden später mitgetheilt werden. Die Concentration der Flüssigkeiten und die Temperatur bedingen Differenzen, die durch eine grössere Versuchsreihe festgestellt werden müssen. Die Verbindungen, die das Jod mit diesen organischen Substanzen eingeht, sind von der losesten Art. Selbst beim vorsichtigsten Eindampfen der Flüssigkeiten im luftverdünnten Raum zersetzen sie sich; es krystallisirt allmälig die Substanz unverändert aus, das Jod wird frei und beschlägt die Wände der Glocke. Doch kann anderestheils, da die Flüssigkeiten nicht die Reaction des freien Jods zeigen, dasselbe nicht in der gewöhnlichen Art gelöst sein. In einem, wenn auch viel geringerem Grade zeigen die Eigenschaft, das Jod in dieser Weise aufzunehmen, auch die wässerigen Lösungen vieler anderer organischer Verbindungen.

(Akad. z. Wien, Sitzungsber. 1867, 131.)

Ueber das spec. Gewicht des Amylens. Von Dr. Flückiger. — Der Verf. hat früher ein Verfahren angegeben, um Verfälschungen im Mehl nachzuweisen. Dieses bestand darin, dass man das Mehl mit Chloroform schüttelte, wobei das spec. leichtere Stärkemehl auf der Flüssigkeit schwimmen blieb, während die Verfälschungen untersanken. Seinen Angaben zuwider wurde aber immer das spec. Gewicht des Chloroforms = 1,49, das des Amylons = 1,53 gesetzt. Den Grund dieser Widersprüche suchte er zu erklären und fand, dass das spec. Gewicht der verschiedenen Stärkemehlarten von ihrem Wassergehalte abhängt. An der Luft getrocknete Stärke enthält noch etwa $1/5$ ihres Gewichts an Wasser, das bei 100° fortgeht. Dabei schwindet aber das Volumen der Stärkekörner sehr zusammen, so dass die ganze Masse dichter wird, ein grösseres spec. Gewicht hat. Um diese Veränderung zu bestimmen, liess er die Stärkekörner auf Petroleum schwimmen. Er wandte immer 0,6–1,0 Grm. Stärke an, schüttelte diese, um alle Luft auszutreiben, mit dem auf 50—60° erwärmten Petroleum und liess dann das Kölbchen erkalten. Bei der angegebenen Temperatur verlor die Stärke, wie directe Versuche ergaben, kein Wasser. Auf diese Weise fand er das spec. Gew. von lufttrocknem Arrow-root = 1,5045, bei 100° getrocknet = 1,5648. Das spec. Gew. von lufttrockner Kartoffelstärke = 1,5029, bei 100° getrocknet = 1,6330. Ganz ähnliche Beobachtungen wie bei der Stärke, machte Flückiger bei dem Gummi. Lufttrocken zeigte Gummi ein spec. Gew. von 1,487, bei 100° getrocknet 1,525. — Aus diesen Untersuchungen folgt, dass man bei der Angabe des spec. Gew. der Stärke immer angeben muss, bei welcher Temperatur die Stärke getrocknet war, resp. wie viel Wasser sie noch enthält.

(Z. analyt. Chem. 5, 303.)

Ueber den Nachweis freier Säure in der schwefelsauren Thonerde und anderen im neutralen Zustande sauer reagirenden Salzen. Von W. Stein. — Der Verf. theilt hier Ausführlicheres mit über die schon früher (d. Zeitschr. N. F. 2, 635) von ihm kurz angegebene Reaction mit Ultramarinpapier. Er liess sich zwei verschieden stark gefärbte ungeleimte Ultramarinpapiere darstellen, die in ihren Nüancen dem dunkeln und hellen Lackmuspapier entsprachen. Er brachte ein Stück solchen Papiers in eine Porcellanschale, liess einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit darauf fallen und beobachtete die Wirkung, indem er das Ganze mit einem Uhrglase bedeckte. Vollständig neutrale schwefelsaure Thonerde (das Salz war zuerst einige Mal durch Alkokol aus wässriger Lösung gefällt und schliesslich mit Thonerdehydrat digerirt) entfärbte das Ultramarin nicht. Verdünnte Schwefelsäure aber übte rasch eine bleichende Wirkung aus. Ein Gemisch von 1 Th. wasserfreier Säure auf 10,000 Th. Wasser entfärbte das hellere Papier noch in 15 Minuten, ein Gemisch von 1 Th. wasserfreier Säure auf 125 Th. Wasser entfärbte augenblicklich. — Zucker, mit dem man bekanntlich Schwefelsäure im Essig leicht nachweisen kann, ist bei der Prüfung der schwefelsauren Thonerde auf freie Schwefelsäure nicht anzuwenden, auch ganz neutrale schwefelsaure Thonerde bräunt den Zucker. — Mit Hülfe des Ultramarinpapiers kann man freie Säure auch nachweisen neben Eisen-, Mangan-, Zink- und Kupfervitriol, sowie neben salpetersaurem Blei und Brechweinstein. Schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid aber entfärben Ultramarin, selbst wenn ihre Lösungen mit so viel Ammoniak versetzt wurden, dass ein bleibender Niederschlag entstand. — Salpetersäure war mit Ultramarin nachzuweisen, bis die Verdünnung so stark war, dass 1 Th. Säure auf 4000 Th. Wasser kam. Bei der Salzsäure zeigte sogar eine Verdünnung von 1 : 1000 keine bleichende Wirkung mehr. — Papiere, die mit Cyaninlösung getränkt waren, verhielten sich wie Lackmuspapier, auch neutrale schwefelsaure Thonerde u. s. w. bleichten die blauen Papierstreifen.

(Z. analyt. Chem. 5, 289.)

Ueber die Untersuchungsmethoden der künstlichen Düngstoffe[1]. Von F. Stohmann. — Dem Verf. kam es darauf an, namentlich in den von Stassfurt aus in den Handel gebrachten kalihaltigen Düngstoffen, den Kaligehalt einfach bestimmen zu können. Diese Düngstoffe enthalten: Schwefelsaures Kali, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlormagnesium, schwefelsaure Magnesia, schwefelsauren Kalk und Unlösliches. Zur Kalibestimmung fällt man aus einem wässrigen Auszuge zunächst die Schwefelsäure mit Chlorbaryum aus. Die Verarbeitung des Filtrats war dann aber immer ziemlich umständlich und mit vielen Fehlerquellen behaftet. Stohmann hat nun eine Methode gefunden, bei der unmittelbar aus dem Filtrat vom schwefelsauren Baryt das Kalium als Kaliumplatinchlorid gefällt wird, er benutzt dabei die Löslichkeit der Platindoppelsalze von Baryum, Calcium, Magnesium und Natrium in Alkohol. 10 Grm. des fein zerriebenen Salzes werden in einem Kolben mit etwa 300 Cc. heissem Wasser übergossen, zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit Chlorbaryum versetzt. Der schwefelsaure Baryt setzt sich so rasch ab, dass man durch vorsichtiges Eintröpfeln fast jeden Ueberschuss an Chlorbaryum vermeiden kann. Nach dem Erkalten wird die Lösung in eine Literflasche gebracht, genau auf 1000 Cc. verdünnt und dann durch ein Faltenfilter abgegossen. Man kann auch schon die Flüssigkeit vor dem Einfüllen in die Literflasche filtriren, jedoch ist das Volum des Niederschlags fast ohne Einfluss auf das Volum der Flüssigkeit. Von den 1000 Cc. nimmt man nun 100, versetzt sie mit einer Lösung von Platinchlorid, die etwa 2 Grm. Platin enthält, dampft im Wasserbade zur Trockne, digerirt mit 80 proc. Alkohol, filtrirt durch ein gewogenes Filter ab, wäscht

---

1) Vergl. auch die Abhandlung von Finkener über Trennung von Kalium und Natrium bei Gegenwart anderer Stoffe. Diese Zeitschr. N. F. 3, 85. Brb.

gehörig aus und wiegt das Kaliumplatinchlorid nach dem Trocknen des Filters bei 100°. — Die angeführten Beleganalysen zeigen eine Genauigkeit bis auf 0,25 Proc. schwefelsaures Kali. (Z. analyt. Chem. 5, 306.)

Prüfung des Chinins auf Salicin. Von E. Parrot. — Die intensiv rothe Färbung, welche Salicin mit concentrirter Schwefelsäure giebt, benutzte man bisher zur Nachweisung des Salicins im Chinin. Dieselben Reactionen geben aber auch Saliretin und Saligenin. Der Verf. schlägt vor, das Silicin durch Oxydation in salicylige Säure überzuführen und die characteristische Violettfärbung der letzteren durch Eisenchlorid als Reaction auf Silicin zu benutzen. Er verfährt dazu folgendermassen: 0,5 bis 1,0 Grm. des zu prüfenden Chinins bringt man mit wenig Wasser in eine kleine Retorte, setzt 2 Cc. verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Schwefelsäure auf 4 Vol. Wasser) und 4 Cc. einer gesättigten wässrigen Lösung von Kaliumbichromat zu und erhitzt 1 Minute lang zum Kochen. Die Destillationsproducte fängt man in einem gut gekühlten kleinen Kolben auf, in dem sich nur wenig Wasser befindet. Setzt man zu dem Destillat einen Tropfen einer neutralen Eisenchloridlösung, so tritt, wenn Salicin vorhanden war, eine mehr oder weniger intensive Violettfärbung ein. — Man muss bei der Destillation vorsichtig vermeiden, dass keine Schwefelsäure mit übergerissen wird, die geringste Menge derselben verhindert die Reaction mit Eisenchlorid. — Nach dieser Methode will der Verf. noch 1/2 Proc. Salicin in Chinin nachweisen können, während die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure erst eintritt, wenn wenigstens 3 Proc. Salicin im Chinin enthalten sind. (Z. analyt. Chem. 5, 287.)

Verbesserung des Marsh'schen Apparates. Von Fr. Mohr. — Um Arsen mit dem Marsh'schen Apparate nachzuweisen, hat man eine Flamme von wenigstens 1/2 Zoll Länge nothwendig und um eine solche hervorzubringen, muss man bei der gewöhnlichen Form des Apparats so viel Zink und Schwefelsäure anwenden, dass leicht eine solche Erwärmung eintritt, dass Wasser übergerissen wird, die Flamme häufig erlischt, die Arsenflecken verschwimmen u. s. w. Um allen diesen Uebelständen zu begegnen, lässt Mohr das Wasserstoffgas aus dem Entwicklungsgefäss in eine Glasglocke treten, die mit Wasser abgesperrt ist. Diese Glasglocke, die durch ein Gewicht balancirt wird, dient als Gasometer und man kann aus ihr durch ein zweites Rohr leicht das Gas herausdrücken. Dieses zweite Rohr trägt eine durch einen Quetschhahn abzuschliessende Spitze, durch die dann das Gas entweicht. — Fresenius macht in einer Anmerkung zu obiger Notiz darauf aufmerksam, dass Marsh ursprünglich seinem Apparate eine ganz ähnliche Einrichtung ertheilte. (Z. analyt. Chem. 5, 299.)

Ein Beitrag zum Sodaprocess. Von Dr. Th. Petersen. — Verf. untersuchte einen Rückstand von der Sodaauslaugung und fand darin keinen Aetzkalk. Er glaubt darin eine Bestätigung der Untersuchungen von Scheurer-Kestner über den Sodaprocess zu liefern und macht darauf aufmerksam, dass die Annahme eines unlöslichen Calciumoxysulfurets ganz unnöthig zur Erklärung der Vorgänge bei der Bildung der Soda sei, dass jedenfalls Analysen nicht richtig sein könnten, bei denen über 10 Proc. Aetzkalk in den Sodarückständen gefunden wären. Den Sodaprocess fasst er in folgenden Umsetzungen zusammen: $NaO.SO_3 + 2C = NaS + 2CO_2$. — $NaS + CaO.CO_2 = NaOCO_2 + CaS$. Bei dem gewöhnlich vorhandenen Ueberschuss an kohlensaurem Kalk und Kohle bildet sich Aetzkalk unter Entwicklung von Kohlenoxyd: $CaO.CO_2 + C = CaO + 2CO$. Beim Auslaugen giebt dann dieser Aetzkalk Veranlassung zur Bildung von Aetznatron, er selbst geht wieder in kohlensauren Kalk über und kommt als solcher in den Sodarückstand. (J. pr. Chem. 100, 402.)

Ueber Trixylylamin. Von Paul Janasch. — Bei ca. 200° siedendes Chlorxylol wurde 24 Stunden mit weingeistigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt, dann durch Destillation das überschüssige weingeistige Ammoniak, durch Schütteln mit Wasser der Salmiak entfernt, und das vom Wasser getrennte Oel nach Zusatz von Salzsäure mit Aether versetzt. Letzterer löste ein nicht basisches, nicht näher untersuchtes Oel, während die rückständige Salzmasse beim Umkrystallisiren aus Weingeist zuerst salzsaures Trixylylamin abschied; später kamen andere Krystallisationen, vielleicht Bi- und Monoxylylamin enthaltend, zuletzt blieb eine syrupförmige, nicht krystallisirende Mutterlauge.

Das salzsaure Trixylylamin $(\Theta_8H_9)_3N,HCl$ bildet sehr kleine, glänzende, häufig concentrisch vereinigte Nadeln, die bei 203 bis 204° schmelzen, in heissem Alkohol leicht, in kaltem viel weniger, in Wasser und Aether nicht löslich sind. — Beim Erwärmen des Salzes mit verdünnter Natronlauge scheidet sich Trixylylamin als dickflüssiges Oel ab, das eigenthümlich riecht, schwerer als Wasser ist, bei —15° nicht fest wird, und beim Kochen mit Wasser sich nicht verflüchtigt. — Die weingeistige Lösung der Base giebt mit Salpetersäure vermischt das salpetersaure Trixylylamin, welches in kleinen, glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt, bei 122° schmilzt, in kaltem Weingeist wenig, in heissem leichter löslich ist.

(Ann. Ch. Pharm. 142, 303.)

Ein Vorlesungsversuch. Von Adolf Baeyer. — Taucht man einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab in einen Ballon, welcher einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von Propargyläther $\Theta_3H_3.\Theta.\Theta_2H_5$ (diese Zeitschr. N. F. 1, 589) enthält, so bilden sich dicke weisse Nebel, die wie Salmiakdämpfe aussehen. Die Erscheinung beruht offenbar auf einer Addition von Salzsäure zum Aether und Bildung der schweren flüchtigen Verbindung $\Theta_3H_4Cl.\Theta.\Theta_2H_5$, und es kann dieselbe dazu dienen, die Aehnlichkeit ungesättigter Kohlenstoffverbindungen mit dem Ammoniak darzuthun.

(Ann. Ch. Pharm. 142, 326.)

Notiz über Amidovaleriansäure. Von E. v. Gorup-Besanez. — Clark und Fittig (diese Zeitschr. N. F. 1, 503) beschrieben die Amidovaleriansäure und sprachen dabei die Vermuthung aus, dieselbe möge mit dem vom Verf. in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen entdeckten Butalanin $\Theta_5H_{11}N\Theta_2$ identisch sein, obwohl ihre Beobachtungen über die Amidovaleriansäure in wenigen Puncten von denen des Verf.'s über das Butalanin abweichend erschienen. Verf. hatte ebenfalls Amidovaleriansäure aus Bromvaleriansäure dargestellt, die Veröffentlichung seiner Arbeit aber nach dem Erscheinen der Arbeit von Clark und Fittig, deren Angaben mit des Verf.'s Beobachtungen vollkommen übereinstimmen, nicht mehr für nothwendig erachtet. Verf. ist bezüglich des Butalanins aus der Bauchspeicheldrüse des Ochsen mit Clark und Fittig der Ansicht, dass dasselbe identisch ist mit der Amidovaleriansäure aus Bromvaleriansäure, und erklärt die scheinbaren Verschiedenheiten wesentlich daraus, dass er mit nur sehr geringen Mengen von Butalanin arbeiten konnte, weshalb z. B. seine Angaben bezüglich der Salze sich nicht auf reine Verbindungen, sondern auf mikroskopische Präparate, die überschüssige Säure enthielten, beziehen. Clark und Fittig sahen die Amidovaleriansäure nur in Blättchen, niemals in Nadeln krystallisiren; Verf. hat einerseits Amidovaleriansäure in sternförmig gruppirten Nadeln beobachtet, andererseits früher schon von dem Butalanin ausdrücklich angegeben, dass mikroskopische Krystallisationen desselben sich als breite rhombische Tafeln und Prismen darstellen — Cahour's Angabe, die Brombuttersäure und Bromvaleriansäure seien unzersetzt destillirbar, konnte Verf. nicht bestätigen. (Ann. Ch. Pharm. 142, 374.)

Ueber die Amine des Benzyls.

Von H. Limpricht.

Bei der Einwirkung des weingeistigen Ammoniaks auf Chlorbenzyl entstehen Mono-, Bi- und Tribenzylamin, deren Trennung nach der Ueberführung in die Chlorwasserstoffverbindungen sich leicht ausführen lässt: Fast unlöslich in Wasser ist die Tribenzylaminverbindung, leicht löslich in heissem, aber schwer löslich in kaltem Wasser die Bibenzylverbindung, sehr leicht löslich auch in kaltem Wasser die Monobenzylaminverbindung.

Das in grossen Blättern krystallisirende *Tribenzylamin* lässt sich bei Anwendung kleiner Mengen bei einer 300° übersteigenden Temperatur unverändert überdestilliren, zerlegt sich aber bei anhaltendem Erhitzen auf eine dem Siedepunct nahe liegende Temperatur in verschiedene Producte, unter welchen Toluol leicht zu erkennen ist.

Das chlorwasserstoffsaure Tribenzylamin zerlegt sich beim Erhitzen auf 250° in trocknem Chlorwasserstoffgas nach der Gleichung:

$$(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{N,HCl} + \text{HCl} = \underset{\text{Chlorbenzyl}}{\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}} + \underset{\text{salzs. Bibenzylamin}}{(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{HN,HCl}}.$$

Mit Brom und Wasser destillirt erfolgt Zersetzung des Tribenzylamins nach der Gleichung:

$$(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{N} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \underset{\text{Bittermandelöl}}{\text{C}_7\text{H}_6\text{O}} + \underset{\text{bromwasserstoffs. Bibenzylamin.}}{(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{HN,HBr}} + \text{HBr}.$$

Mit Jod und Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt tritt analoge Zersetzung ein. Trockenes Brom in die ätherische Lösung des Tribenzylamins getropft, fällt eine gelbe amorphe Verbindung: $(\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N})_2\text{Br}_6$.

Rauchendes Vitriolöl verwandelt das Tribenzylamin in eine Sulfosäure, deren Bariumsalz $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NS}_2\text{O}_6,\text{Ba}''$ zusammengesetzt ist.

Das *Bibenzylamin* ist ein farbloses dickflüssiges Liquidum, von 1,033 spec. Gew. bei + 14°, das nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich ist. Kleine Mengen lassen sich bei raschem Erhitzen unverändert destilliren, grössere Mengen zersetzen sich bei anhaltendem Erhitzen bis nahe zum Siedepunct. — Die Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffverbindung krystallisiren in grossen flachen Prismen, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind; ebenso krystallisirt das weit schwerer lösliche salpetersaure Salz.

Das Bibenzylamin kann bei Anwendung der oben beim Tribenzylamin angegebenen Methoden im Monobenzylamin übergeführt werden, nur geht die Zersetzung viel schwieriger und selten ganz vollständig vor sich. — Mit rauchendem Vitriolöl bildet es eine Sulfosäure, deren Zersetzung noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist.

Das *Monobenzylamin* lässt sich von allen drei Aminen am we-

nigsten leicht in grösserer Menge erhalten, weshalb die genauere Untersuchung desselben bis jetzt unterbleiben musste.

Das *Chlorxylyl*, mit weingeistigem Ammoniak behandelt, liefert ebenfalls ein Gemenge von Mono-, Bi- und Trixylylamin, an welchen schon ganz ähnliche Zersetzungen wie an den Aminen des Benzyls beobachtet sind.

Greifswald, den 1. Juli 1867.

Krystallographisch-optische Bestimmungen mit Rücksicht auf homologe und isomorphe Reihen.

Von Victor v. Lang.

(Akad. z. Wien. 55 [1867].)

Die Bestimmungen beziehen sich theils auf Verbindungen von Ammoniakbasen, theils auf Salze der Elemente Thallium, Rubidium und Caesium, deren Salze ja fast immer isomorph den entsprechenden Kalium- und Ammoniakverbindungen sind, hierdurch wird unter anderem auch die vom Verf. vor längerer Zeit (Phil. Mag. April, 1863) gegebene Uebersicht über die Orientirung der optischen Elasticitätsaxen in Substanzen, welche isomorph mit schwefelsaurem Kalium sind, auf folgende Weise vervollständigt:

	$S\Theta_4$	$Se\Theta_4$	$Te\Theta_4$	$Cr\Theta_4$
K_2	acb +	—	acb +	acb −
Th_2	bac +	abc −	—	—
Rb_2	cba −	—	—	—
Cs_2	bac −	—	—	—
$(NH_4)_2$	bac +	bac −	—	—

Diese Tabelle, welche die Axenschema der betreffenden schwefelsauren, selensauren u. s. w. Verbindungen giebt, lässt auf den ersten Blick die grosse Verschiedenheit erkennen, die diese geometrisch gleichgestalteten Körper in optischer Hinsicht zeigen. Von Wichtigkeit ist besonders die Reihe der schwefelsauren Salze, weil für die denselben entsprechenden sauren, weinsauren Verbindungen ebenfalls die Lage der Elasticitätsaxen vom Verf. ermittelt werden konnte: jedem der weinsauren Salze von K, Th, Rb, Cs, NH_4 entspricht aber dasselbe Axenschema abc −. Der Unterschied in dem optischen Verhalten dieser zwei Reihen dürfte wohl damit zusammenhängen, dass bei den weinsauren Salzen ihrem gemeinsamen Bestandtheile ($\Theta_4H_6\Theta_7$) das Aequivalentgewicht 176 zukommt, während bei den entsprechenden schwefelsauren Verbindungen der gemeinsame Antheil ($S_2\Theta_4$) nur das

Aequivalentgewicht 80 hat. Die letztere Zahl hätte sich sogar auf die Hälfte verringert, wenn wir statt einem Molecül im Sinne der neueren Theorie die alten Formeln beibehalten hätten. Bedienen wir uns jedoch der neuen Schreibweise, so wird für die entsprechenden salpetersauren Salze das Aequivalentgewicht (62) der gemeinsamen Bestandtheile ($N\Theta_3$) derselben geringer als wie bei den schwefelsauren Salzen, und es mag vielleicht in dem geringen Werthe dieser Grösse der Grund liegen, warum bei den salpetersauren Salzen sogar schon die krystallographische Identität zweifelhaft wird. So krystallisirt das salpetersaure Ammonium in Formen, die von denen des Salpeters ganz verschieden sind, die sich aber, wie der Verf. zeigte, ohne allzu grosse Schwierigkeit auf einander beziehen lassen; das Thalliumsalz weicht schon sehr bedeutend von den Abmessungen des Salpeters ab, während die Rubidium- und Cäsiumverbindung im hexagonalen Systeme krystallisiren, welche Salze jedoch allerdings dimorph sein können. Von den salpetersauren substituirten Ammoniakbasen sind die einfacher zusammengesetzten, nämlich das Anilin- und Triäthylaminsalz, optisch und krystallographisch gleich dem Salpeter; dagegen krystallisirt das Toluidinsalz monoklinisch, das Tetramethylammoniumsalz wahrscheinlich hexagonal, endlich die Tetramylammonium-Verbindung zwar rhombisch, aber ohne einfachen Zusammenhang mit den Formen des Salpeters.

Wir können hier nur die einzelnen Verbindungen aufführen, die der Verf. untersucht hat, um auf die ausführliche Abhandlung aufmerksam zu machen.

1. *Toluidinchlorid*, $(\mathrm{C}_7H_7)H_3NCl$. Diese Verbindung ist wahrscheinlich isomorph mit Chloranilinchlorid und Bromanilinchlorid; das letztere untersuchte Müller (Ann. Ch. Pharm. 53). — 2. *Lutidin-Platinchlorid*, $\mathrm{C}_7H_{10}NCl + PtCl_2$. Diese Verbindung ist isomorph mit der entsprechenden Aethylaminverbindung. — 3. *Anilinbromid*, $(\mathrm{C}_6H_5)H_3NBr$. — 4. *Tetramylammoniumjodid*, $(\mathrm{C}_5H_{11})_4NJ$. — 5. *Aethylanilinjodid*, $(\mathrm{C}_6H_5)(\mathrm{C}_2H_5)H_2NJ$. — 6. *Schwefelsaures Rubidium*, $Rb_2S\Theta_4$. — 7. *Schwefelsaures Cäsium*, $Cs_2S\Theta_4$. — 8. *Selensaures Thallium*, $Th_2Se\Theta_4$. — 9. *Salpetersaures Thallium*, $ThN\Theta_3$. — 10. *Salpetersaures Rubidium*, $RbN\Theta_3$. — 11. *Salpetersaures Tetramethylammonium*, $(\mathrm{C}_2H_3)_4NN\Theta_3$. — 12. *Salpetersaures Triäthylamin*, $(\mathrm{C}_2H_5)_3HN,N\Theta_3$. — 13. *Salpetersaures Tetramylammonium*, $(\mathrm{C}_5H_{11})_4N,N\Theta_3$. — 14. *Salpetersaures Toluidin*, $(\mathrm{C}_7H_7)H_3N,N\Theta_3$. — 15. *Saures weinsaures Ammonium*, $NH_4,H,\mathrm{C}_4H_4\Theta_6$. — 16. *Saures, weinsaures Thallium*, $Th,H,\mathrm{C}_4H_4\Theta_6$. — 17. *Saures, weinsaures Rubidium*, $Rb,H,\mathrm{C}_4H_4\Theta_6$. — 18. *Saures, weinsaures Cäsium*, $Cs,H,\mathrm{C}_4H_4\Theta_6$. — 19. *Saures, oxalsaures Toluidin*, $\mathrm{C}_7H_{10}N,H,\mathrm{C}_2\Theta_4$.

Ueber ein Silicium-Mercaptan.

Von C. Friedel und A. Ladenburg.

(Compt. rend. 64, 1295.)

Das von Pierre entdeckte Chlorosulfür des Siliciums (Jahresber. 1847—48, 401) ist die einzige flüchtige Verbindung des Siliciums, deren Zusammensetzung noch mit der Vieratomigkeit und dem neuen Atomgewicht dieses Elementes in Widerspruch zu stehen scheint. Die Verf. haben eine grössere Menge dieser Verbindung genau nach den Angaben von Pierre dargestellt, indem sie durch eine rothglühende Porcellanröhre trocknen Schwefelwasserstoff leiteten, der eine gewisse Menge Chlorsiliciumdampf mit sich fortriss. Die Darstellung ist ausserordentlich mühsam. Mehrere Tage Arbeit und eine beträchtliche Menge von Chlorsilicium sind erforderlich, um in den abgekühlten U-förmigen Röhren etwa 10 Grm. Flüssigkeit zu erhalten. Unterwirft man das condensirte Product der fractionirten Destillation, so trennt es sich nach etwa 5 Destillationen ziemlich vollständig in 2 Theile, von denen der eine bei 59—66° siedet und aus Chlorsilicium besteht, der andere aber zwischen 95 und 97° übergeht. Die letztere Flüssigkeit raucht an der Luft, riecht nach Schwefelwasserstoff und zersetzt sich mit Wasser rasch in Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Kieselsäure. Diese Verbindung ist nicht, wie die Verf. vermutheten, nach der Formel $SiCl_2S$, dem Chlorkohlenoxyd oder Kolbe's $ЄCl_2S$ analog, zusammengesetzt, sondern sie enthält Silicium, Chlor und Schwefel nahezu in dem Verhältniss von 1 : 3 : 1. Dieses führte zu der Vermuthung, dass die Verbindung auch noch Wasserstoff enthalte und die Verf. fanden in der That, dass die Formel der Verbindung $SiCl_3SH$ ist. Die dieser Formel entsprechende Menge Wasserstoff ist äusserst gering und es bedarf besonderer Vorsichtsmassregeln, um denselben nachzuweisen und zu bestimmen. Die Verf. haben ihn gasförmig abgeschieden und zu dem Zweck ein Glaskügelchen, welches eine abgewogene Menge der Substanz enthielt und mit einem Wachspfropfen verschlossen war, in eine Röhre gebracht, die ähnlich wie zur Stichstoffbestimmung nach Dumas vorbereitet war, aber nur reducirtes Kupfer und eine kleine Schicht kohlensaures Blei enthielt. Beide Materialien waren sehr sorgfältig getrocknet. Nachdem die Luft aus dem Apparate mit Hülfe der Kohlensäure und der Luftpumpe ausgetrieben war, wurde das Kupfer erhitzt, dann der Wachstropfen abgeschmolzen und die zu analysirende Substanz nach und nach verflüchtigt. Als die ganze Röhre erhitzt war, wurde das noch darin befindliche Gas wieder mit Kohlensäure ausgetrieben. Das aufgefangene Gas liess einen von Kali nicht absorbirbaren Theil zurück, welcher aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand. Das Auftreten von Kohlenoxyd rührt offenbar daher, dass bei der hohen Temperatur ein Theil des Wasserstoffs zur Reduction der Kohlensäure verbraucht worden ist, jedoch kann dasselbe auch von der Einwirkung des Siliciums auf die Kohlensäure herstam-

men. Die Quantität des Kohlenoxyds war aber so gering, dass, als nur der Wasserstoff berücksichtigt wurde, 0,43 Proc., und als eine dem Kohlenoxyd entsprechende Menge hinzugerechnet wurde, 0,71 Proc. H gefunden wurde. Die obige Formel verlangt 0,59 Proc. — Bei einer gewöhnlichen Elementaranalyse mit Kupferoxyd, wobei aber mehr als 1 Grm. Substanz angewandt wurde, fanden die Verf. 0,58 Proc. H. Die Gegenwart von Wasserstoff in dieser Verbindung zeigt sich sehr deutlich beim Zusammenbringen mit Brom, denn sie entwickelt damit bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Mengen von Bromwasserstoff. Die Reaction, durch welche das *Siliciumchlorosulfhydrat* entsteht, kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden

$$SiCl_4 + H_2S = SiCl_3SH + HCl.$$

Auf Alkohol wirkt die Verbindung in ähnlicher Weise wie das Chlorsilicium unter Entwicklung von Salzsäure ein. Wie es scheint, bildet sich ein Aether $Si(\text{Є}_2H_5\text{Ɵ})_3SH$, aber es entsteht gleichzeitig Kieselsäure-Aether, von dem die erstere Verbindung nicht durch Destillation getrennt werden konnte. Der Kieselsäure-Aether entsteht, wie directe Versuche zeigten, durch Einwirkung von Alkohol auf den zuerst gebildeten schwefelhaltigen Aether

$$Si(\text{Є}_2H_5\text{Ɵ})_3SH + \text{Є}_2H_6\text{Ɵ} = Si(\text{Є}_2H_5\text{Ɵ})_4 + H_2S.$$

Bei der oben erwähnten Einwirkung von Brom entstehen Bromschwefel und *Siliciumchlorobromür* $SiCl_3Br$:

$$SiCl_3HS + 3Br = SiCl_3Br + BrS + BrH.$$

Das Siliciumchlorobromür siedet bei 80°, es lässt sich durch Destillation leicht vom Bromschwefel trennen und durch Quecksilber von überschüssigem Brom befreien. Es gleicht dem Chlorsilicium und raucht, wie dieses, an der Luft. Die Dampfdichte wurde = 7,25 gefunden, während die berechnete 7,42 beträgt.

Das Siliciumchlorosulfhydrat kann als ein Methylmercaptan betrachtet werden, in welchem der Kohlenstoff durch Silicium und drei Wasserstoffatome durch Chlor vertreten sind. Die Verf. nennen es deshalb *3-fach gechlortes* Siliciummercaptan. Es findet hier indess noch mehr Analogie als bloss in den Formeln statt. Brom z. B. wirkt, wie die Verf. gefunden haben, auf das Aethylmercaptan genau in derselben Weise wie auf die Siliciumverbindung ein. Die Reaction verläuft nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + 3Br = \text{Є}_2H_5Br + BrS + BrH.$$

Beim Ueberleiten von Chlorschwefel über gelinde erwärmtes Silicium bildet sich kein Chlorosulfür des Siliciums, sondern Chlorsilicium und freier Schwefel.

Beiträge zur Geschichte der Aether.

Von Ch. Girard und P. Chapoteaut.

(Compt. rend. 64, 1252.)

Um die Einwirkung des Zinnchlorids auf die Alkohole und auf ein Gemisch von Alkoholen und Säuren genauer festzustellen, haben die Verf. die folgenden Versuche mit Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol ausgeführt.

Mischt man unter Abkühlung 1 Aeq. eines Alkohols mit 1 Aeq. Zinnchlorid, so entstehen bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirende Verbindungen, die fast ohne Zersetzung flüchtig sind. Wasser löst alle diese Verbindungen und zersetzt sie allmählich; Wärme befördert diese Zersetzung, bei welcher Alkohol die Chlorverbindung des Alkoholradicals und Zinnoxychlorid entstehen. Mit einem Aeq. eines Alkohols erhitzt, liefern diese Verbindungen den einfachen und chlorwasserstoffsauren Aether des Alkohols und ein Gemisch von Zinnoxyd und Zinnchlorür. Die Aethylverbindung hat nach Lewy die Formel C_4H_5Cl, HCl,SnO_2 [1]), welche die Verf. $C_4H_5,HO,SnCl_2$ schreiben. Alkalien zersetzen sie in Alkohol und Zinnoxyd, beim Erhitzen mit Aethylalkohol entsteht gewöhnlicher Aether, mit Methyl- oder Amylalkohol bilden sich gemischte Aether. Anstatt die Zinnchloridverbindung mit dem Alkohol zu destilliren, kann man das einige Minuten auf 100° erhitzte Gemisch in Wasser schütten. Man erhält dann eine grössere Menge Aether und sehr wenig Chloräthyl. Das Zinnchlorid spielt also bei der Aetherbildung eine ähnliche Rolle wie die Schwefelsäure und dieses tritt noch deutlicher hervor, wenn man es auf ein Gemisch von Säure und Alkohol einwirken lässt. Die anfänglich gebildete Alkohol-Zinnchloridverbindung wirkt dann auf die Säure ein und liefert durch Wechselzersetzung die zusammengesetzten Aether. Die Verf. haben auf diese Weise die Methyl-, Aethyl- und Amyläther der Ameisensäure, Essigsäure, Weinsäure, Milchsäure, Buttersäure, Benzoësäure, Palmitinsäure und Stearinsänre dargestellt. Da die Operationsmethode bei allen diesen Aethern dieselbe ist, beschreiben die Verf. nur die Darstellung des Benzoëäthers. In ein Gemisch von 1 Aeq. Benzoësäure und 1 Aeq. absolutem oder 95proc. Alkohol giesst man vorsichtig 1 Aeq. Zinnchlorid. Die Reaction ist sehr heftig und man darf deshalb das Zinnchlorid nur in sehr kleinen Portionen zusetzen und muss das Gefäss gut abkühlen. Nachher erwärmt man eine oder höchstens zwei Stunden auf 100°, wäscht mehrmals mit Wasser und destillirt. Man erhält so nahezu die theoretische Menge von dem Aether. Wenn die Aether im Wasser leicht löslich sind, scheidet man sie mit Chlorcalcium ab. Die Operation, welche bei den Aethern der Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure nur wenige Minuten in Anspruch nimmt, kann, wie bei den Aethern der Benzoësäure, Palmitinsäure und Stea-

1) C = 6, O = 8, Sn = 58.

rinsäure, 2—3 Stunden, ja noch länger dauern. Es hängt dieses offenbar von der grösseren oder geringeren Affinität der Säuren zu den Alkoholen ab.

Die Verf. erklären die Wirkung des Zinnchlorids durch die folgenden Formeln:

1. auf die Alkohole (Beispiel Aethylalkohol):

$$C_4H_6O_2 + SnCl_2 = C_4H_5O,SnCl_2,HO$$
$$C_4H_5O,SnCl_2,HO + C_4H_6O_2 = 2(C_4H_5O) + (SnCl_2,2HO);$$

2. auf ein Gemisch von Alkohol und Säure (Beispiel Aethylalkohol und Essigsäure):

$$C_4H_6O_2 + SnCl_2 = C_4H_5O,SnCl_2,HO,$$
$$C_4H_5O,SnCl_2,HO + C_4H_3O_3,HO = C_4H_5O,C_4H_3O_3 + (SnCl_2,2HO).$$

Ueber die in Capillarräumen auftretenden chemischen Reactionen.

Von Becquerel.

(Compt. rend. 64, 1211.)

Die Ursache der früher vom Verf. beschriebenen Reactionen (siehe diese Zeitschr. N. F. 3, 374) liegt darin, dass die beiden Lösungen, sowie die Flüssigkeit in den Capillarräumen und an den Wänden der Röhre, in welchem sich die Metalllösung befindet, einen galvanischen Strom erzeugen, der stark genug ist, um das Metallsalz zu zersetzen. Bei der Fortsetzung dieser Versuche fand der Verf., dass Gold, Nickel, Kobalt, Blei u. s. w. mit Ausnahme von Platin, Chrom u. s. w. zu Metall reducirt werden. Die Lösungen von Platin und den anderen Metallen widerstehen der Reduction wahrscheinlich, weil sich lösliche Doppelsulfüre bilden, die die Schwefelkaliumlösung sehr rasch färben. Das Zinn wird reducirt, aber sehr schwer. — Wenn die reducirende Wirkung schwächer wird, scheiden sich die Metalle als Oxyde ab, ebenso wie es bei einfachen electrochemischen Apparaten der Fall ist, die lange in Thätigkeit waren. So überzogen sich die inneren Oberflächen mehrerer Röhren, die anfänglich mit glänzenden Blättern von Kupfer bedeckt waren, mit octaëdrischen Krystallen von Kupferoxydul. Das Blei verwandelte sich gleichfalls in Suboxyd. Die Weite des Spaltes in den Röhren ist, wie der Verf. schon früher erwähnt hat, von grossem Einfluss und bei den verschiedenen Metalllösungen muss derselbe ungleich weit sein. So reicht ein Spalt, der 0,06 Mm. weit ist, zur Reduction des Kupfers aus, aber eine Röhre mit einem solchen Spalt ist zur Reduction anderer Metalllösungen nicht geeignet. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, hat der Verf. einen anderen

Apparat aus zwei auf einander gelegten Platten von Bergkrystall oder Glas construirt. Zur Aufnahme der Metalllösung diente eine in der Bergkrystallplatte angebrachte Aushöhlung oder ein Uhrglas, welches mit Hülfe von Mastik in einer Durchbohrung der einen Glasplatte befestigt war. Die auf einander gelegten und mit Fäden an einander befestigten Platten wurden in die Lösung des Sulfürs eingetaucht. Dieser Apparat gestattet die zwischen den Platten befindlichen Capillarräume so weit zu machen, wie man will und man erhält damit die Reductionserscheinungen viel rascher als mit den Röhren. Im Allgemeinen erfolgt die Reduction um so eher, je kleiner die Zwischenräume sind und bisweilen tritt sie fasst momentan ein. Die Natur der Wände scheint keinen Einfluss auf die Erscheinung auszuüben. Bei Anwendung von dicht an einander befestigten polirten Bergkrystallplatten, in deren Höhlung sich Goldlösung befand, bildeten sich die rothen und grünen Farben der Farbenringe zweiter Ordnung, mit deren Hülfe die Dicke der Flüssigkeitsschicht zwischen den Platten bestimmt und = 0,000098—0,000121 Mm. gefunden wurde. Es ist dieses eine der untersten Grenzen für den Capillarraum, um die Reduction des Goldes zu bewirken. — Der Verf. hat auch Versuche mit Pergamentpapier ausgeführt. Das eine Ende einer Röhre wurde damit verschlossen, dann die Röhre mit der Metalllösung gefüllt und in die Lösung des Sulfürs eingetaucht. Das Papier widersteht sehr lange der Einwirkung der Lösungen. Mit salpetersaurem Kupfer und salpetersaurem Blei wurden sehr befriedigende Resultate erhalten. Die Metallniederschläge an der inneren Oberfläche der Röhre hatten bisweilen die Dicke von mehreren Millimetern. Die Platinlösung scheint zersetzt zu werden, wenigstens bilden sich an der inneren Oberfläche des Papiers kleine schwärzliche Ausscheidungen, welche unter dem Polirstahl Metallglanz annehmen. Dasselbe ist der Fall bei einer Chromchlorürlösung, aber immer erfolgt die Reduction nur spurweise. — Papier und alle anderen porösen Körper sind zur Hervorrufung dieser Erscheinungen ganz ungeeignet. — Der Verf. theilt ferner die Resultate einer anderen Reihe von Versuchen mit, die angestellt wurden, um mit Hülfe der chemisch-capillaren Wirkungen unlösliche Körper in krystallisirtem oder krystallinischem Zustand zu erhalten. Als eine mit Pergamentpapier verschlossene und mit einer ziemlilch concentrirten Chlorcalciumlösung gefüllte Röhre in eine Lösung von zweifach kohlensaurem Natron getaucht wurde, durchdrang die letztere das Papier und bildete rhomboëdrische Krystalle von kohlensaurem Kalk. Auch kieselsaure Thonerde, chromsaures Blei, schwefelsaurer und kohlensaurer Baryt u. s. w. wurden so krystallisirt erhalten. — Der Verf. hat mit Hülfe des oben beschriebenen Glasplattenapparates auch Versuche mit Lösungen ausgeführt, die mehrere Metalle enthielten. Bei einer Eisen- und Kupferchlorürlösung trennten sich die Metalle sehr gut von einander, aus einer Kupfer- und Goldlösung wurden die Metalle bald getrennt, bald über einander gelagert erhalten, auf Zusatz von Nickellösung zu dem Gemisch schied sich dieses Metall

getrennt ab. Aus einer Lösung von gleichen Theilen salpetersaurem Kupfer und Silber wurde anfänglich nur das letztere Metall ausserordentlich rein und krystallirt, und erst später das Kupfer abgeschieden. Diese Trennungsweise der Metalle kann, wie man leicht einsieht, von grossem Nutzen bei chemischen Untersuchungen werden. — Scheidet man durch eine gespaltene Röhre Lösungen von salpetersaurem Silber und Weinsäure von einander, so findet im Capillarraum keine Reduction von Silber, wie bei dem gewöhnlichen Versilberungsverfahren statt, sondern es bildet sich eine krystallisirte Verbindung, auf welche der Verf. später zurückkommen will.

Ueber die Amylamine.

Von R. D. Silva.

(Compt. rend. 64, 1299.)

Zersetzt man das cyansaure und cyanursaure Amyl mit Kalilauge, so erhält man keine homogene, nur aus Amylamin und Wasser bestehende Flüssigkeit, sondern ein Product, welches aus zwei Schichten, einer unteren wässerigen und einer oberen öligen, besteht, die beide stark alkalisch reagiren. Dieselbe Beobachtung hat schon Gerhardt gemacht, der sich indess von der Ursache dieser Erscheinung keine Rechenschaft gab. Da das Amylamin in Wasser in jedem Verhältniss löslich ist, müssen sich bei der Reaction nothwendig noch andere Körper gebildet haben. Um Aufschluss über die Natur dieser Nebenproducte zu erhalten, wurde das rohe Product mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Das Oel verschwand dadurch nicht vollständig, sondern färbte sich roth und zwar um so intensiver, je mehr Salzsäure zugesetzt war. Bei der Destillation ging es zwischen 130 und 132° über und die Analyse zeigte, dass es Amylalkohol war. Derselbe tritt in um so grösserer Menge auf, je verdünnter die zur Zersetzung der Aether benutzte Kalilauge ist. — Das rohe salzsaure Amylamin wurde getrocknet, mit geschmolzenem und pulverisirtem Kalihydrat zersetzt, die abgeschiedene Base mit Aetzbaryt getrocknet und destillirt. Unter einem Druck von 758 Mm. ging bei 95° das Amylamin über, aber nach einiger Zeit stieg das Thermometer allmälig auf 178° und zwischen 178 und 180° ging ein farbloses, schwach ammoniakalisch riechendes Liquidum über, welches leichter als Wasser war und sich kaum so viel darin löste, um demselben alkalische Reaction zu ertheilen. In Alkohol und Aether war es leicht löslich. Das spec. Gewicht war bei 0° = 0,7825. Die Analyse der freien Base sowohl, wie ihres Platin- und Golddoppelsalzes zeigte, dass sie *Diamylamin* war. Das Platindoppelsalz krystallisirte in schönen citrongelben, in Wasser, selbst in heissem, schwer, in Alkohol und Aether leicht löslichen Blättern. — Nachdem das Diamylamin übergegangen

war, stieg das Thermometer über 200° und bei etwa 205° wurde noch eine kleine Menge einer Flüssigkeit erhalten, die dem Diamylamin ausserordentlich ähnlich war. Nach der Analyse der freien Verbindung und ihres in rhombischen Prismen krystallisirenden Platindoppelsalzes war diese Base *Triamylamin.* Das von Würtz angegebene Verfahren liefert demnach beim Amyl neben der primären Base auch die secundäre und tertiäre. Der Verf. will untersuchen, ob dasselbe bei der Darstellung anderer Basen der Fall ist.

Ueber einige Gerbsäuren.

(Akad. z. Wien. 55 [1867].)

III. *Chinagerbsäure.* Von O. Rembold. — Die Chinagerbsäure, nach dem zuletzt von R. Schwarz (Sitzungsber. d. Wiener Akad. 7, 249) angegebenen Verfahren bereitet, zerfällt, in wässeriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, in *Zucker* und *Chinaroth.* Das letztere, welches sich als braunrothes Pulver abgeschieden hatte, wurde abfiltrirt, das Filtrat zuerst mit Barytwasser von der Schwefelsäure befreit, dann mit basisch-essigsaurem Blei das Fällbare entfernt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft. Aus der concentrirten Flüssigkeit fiel nun auf Zusatz von Alkohol eine Baryumverbindung des Zuckers als flockiger Niederschlag heraus, die mit Alkohol gewaschen, zwischen Papier abgedrückt und auf Porcellan getrocknet, zu gummiartiger Masse wurde, die sich zu einem weissen Pulver zerreiben liess. Nach dem Trocknen bei 60° gab die Analyse annäherend: $C_6H_{11}BaO_6.H_2O$.

Der aus dieser Baryumverbindung durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedene Zucker erschien als gelblicher Syrup von Caramelgeruch, der sich in der Wärme dunkler färbte, und die Reactionen des Traubenzuckers zeigt. Seine Menge war nicht unbeträchtlich. Das durch Zersetzen der Chinagerbsäure mit Schwefelsäure erhaltene Chinaroth, gereinigt durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure, gab bei 130—135° getrocknet bis das Gewicht constant blieb: $C = 57,4$ und 57,6 Proc., $H = 3,9$ und 3,9 Proc., während Schwarz $C = 55,4$ und 53,6 Proc. und $H = 5,7$ und 5,4 Proc. fand. Die vom Verf. gefundenen Zahlen stimmen sehr genau zu einem Ausdruck: $C_{28}H_{22}O_{14}$.

Die Lösung des Chinaroths in sehr verdünntem Ammoniak wird von Chlorbaryum und Chlorcalcium gefällt. Die Niederschläge sind sehr feinflockig, dunkel rothbraun und schwer auszuwaschen. Noch feucht vom Filter genommen und auf Porcellan ausgetrocknet, gaben sie schwarzbraune, zu rothem Pulver zerreibliche Stücke. Nach dem Trocknen bei 135° wurde für diese Verbindungen gefunden: *Calciumverbindung* $C_{28}H_{20}CaO_{14}$. *Baryumverbindung* $C_{28}H_{20}BaO_{14}$.

Mit schmelzendem Kalihydrat (1 : 4) giebt das Chinaroth, neben einem braunen humusartigen Producte, vornehmlich *Protocatechusäure* und etwas Essigsäure.

IV. *Chinovagerbsäure.* Diese Säure spaltet sich nach dem eben beschriebenen Verfahren gleichfalls in *Zucker* und *Chinovaroth*, welches mit Kalihydrat oxydirt eine Säure liefert, die ihren Eigenschaften nach unzweifelhaft *Protocatechusäure* ist.

V. *Ratanhiagerbsäure.* Von A. Grabowski. — Die Ratanhiawurzel und das daraus bereitete Extract enthält eine Gerbsäure, über welche Wittstein einige Mittheilungen gemacht hat (Gmelin's Handb. 7, 943). Aether zieht sie zugleich mit dem Wachs aus, von dem sie durch Behandeln mit Weingeist befreit wird. Sie ist roth, löst sich in Wasser trübe auf, reducirt weinsaures Kupferoxydkali, giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung und mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag, für den Wittstein $C_{54}H_{24}O_{21} + 2PbO$ berechnet. Vermittelst desselben kann sie gereinigt und von Ratanhin (Chem. Centralblatt 1865, 1158) abgetrennt werden. Durch Erhitzen ihrer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhielt Wittstein ein rothes amorphes Harz (*Ratanhiaroth*), in welchem er $C_{70.7}H_{5.7}O_{23.6}$ fand. Daneben entsteht ein zuckerartiger Körper.

Der Verf. hat zerriebenes Ratanhiaextract mit Wasser ausgekocht, die Lösung klar filtrirt, mit Bleizucker gefällt, den Niederschlag zersetzt, und die erhaltene Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Hierbei schied sich ein rothbraunes amorphes Pulver aus, welches sich in verdünntem Ammoniak völlig löste und durch Fällen mit Salzsäure gereinigt werden konnte. Er erhielt jedoch für diesen Körper andere Zahlen $\text{Є}_{26}H_{22}\text{Ѳ}_{11}$, als Wittstein für sein Ratanhiaroth.

Die Formel $\text{Є}_{26}H_{22}\text{Ѳ}_{11}$ ist dieselbe, die zuletzt Rochleder für ein rothes Zersetzungsproduct des Kastaniengerbstoffes aufgestellt hat (diese Zeitschr. N. F. 3, 80). Dieses letztere giebt mit Aetzkali in der Hitze behandelt *Protocatechusäure* und *Phloroglucin*, und ganz dasselbe Verhalten zeigt das Ratanhiaroth.

Der von dem Ratanhiaroth getrennte Zucker, gereinigt wie in der vorigen Mittheilung über die Chinagerbsäure angegeben ist, erschien als süsslicher Syrup, der nach monatlangem Stehen Ansätze einer Krystallisation zeigte. Das gewöhnliche Ratanhiaextract giebt mit Aetzkali geschmolzen Protocatechusäure und Phloroglucin besonders reichlich. Es verhält sich in diesem Betracht wie das Catechu und das Kino (Ann. Chem. 134, 118).

VI. *Filixgerbsäure.* Von G. Malin. — Ein Decoct der Farnwurzel ist trübe und lässt sich schwer klar filtriren. Es giebt an Aether eine kleine Menge eines braunen, schmierigen Harzes ab. Fällt man nach dieser Behandlung die Flüssigkeit mit Bleizucker, so entsteht ein bräunlich grauer, nicht sehr reichlicher Niederschlag (*A*). Er wurde gut ausgewaschen, und unter warmen Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abgelaufene Flüssigkeit giebt, gelinde verdunstet, einen amorphen bräunlichen extractartigen

Rückstand, den man nach der bisher noch geltenden Betrachtungsweise als eine *Filixgerbsäure* bezeichnen müsste. Man kann diese durch partielle Fällung ihrer Lösung mit Bleizucker, Entfernen der ersten gefärbten Partie des Niederschlages, und Zersetzen des lichteren Theiles derselben in der vorigen Weise reinigen; sie hat dann grosse Aehnlichkeit mit der Chinagerbsäure. Sie ist hygroscopisch, giebt eine etwas trübe Lösung, wird von starkem Alkohol wenig, von gewöhnlichem Weingeist ziemlich reichlich aufgenommen, giebt mit Eisenchlorid eine olivengrüne, auf Zusatz von Soda violettroth werdende Färbung, reducirt alkalische Kupferoxydlösung, und wird von Leimlösung gefällt. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht scheiden sich bald dunkelziegelrothe Flocken eines Zersetzungsproductes aus, welches dem Chinaroth der Chinagerbsäure entspricht (Filixroth). In der davon getrennten Flüssigkeit ist Zucker enthalten, den man gewinnt, wenn man sie mit basisch-essigsaurem Bleioxyd ausfällt, in das Filtrat Schwefelwasserstoff leitet, vom Schwefelblei trennt und eindampft. Er wurde als honiggelber süsslicher syrupartiger Rücktand erhalten, der bei 70° getrocknet die Zusammensetzung $\text{Є}_6H_{12}\Theta_6$ zeigte.

Filixroth $\text{Є}_{26}H_{18}\Theta_{12}$ (?). Das Rohproduct löste sich zum kleineren Theil in kochendem Weingeist mit braunrother Farbe, und nach dem Verdunsten hinterblieb es als fast schwarze, glänzende, spröde Masse. Der im Weingeist nicht gelöste Theil war löslich in verdünntem Ammoniak, und daraus durch Salzsäure fällbar. Nach dieser Behandlung gut ausgewaschen, bei 130° getrocknet und analysirt wurde erhalten: Є 60,3; H 3,8 Proc. In der vom Bleiniederschlage *A* abgelaufenen Flüssigkeit ist eine Quantität von Filixgerbsäure gelöst, die durch Fällen mit basisch-essigsaurem Blei gewonnen werden kann. Sie entging der Fällung durch den Bleizucker, weil zugleich Essigsäure frei wurde, in welcher die Bleiverbindung sehr löslich ist. Behandelt man den Niederschlag *B* so wie *A*, so erhält man ganz ähnliche Resultate. Die vom Schwefelblei ablaufende Flüssigkeit war etwas trübe, und setzte beim Stehen einen geringen graubraunen flockigen Absatz ab. Mit Schwefelsäure gekocht fiel Filixroth heraus, welches nach dem Waschen und Trocknen in Alkohol ganz löslich war. Aus dieser Lösung durch Wasser gefällt gab es bei 130° getrocknet und analysirt dieselben Zahlen, welche für die Gehalte der Bestandtheile des vorigen gefunden worden waren. Das Filixroth aus *A* sowohl wie das aus *B* gab, der Oxydation mit schmelzendem Kalihydrat unterworfen, *Protocatechusäure* und *Phloroglucin*. Sehr ähnliche Verbindungen hat Luck (Chem. Centralbl. 1851, 657 und 676) aus *Aspidium filix mas* erhalten.

VII. *Filixsäure*. Von A. Grabowski. — E. Luck hat unter diesem Namen eine Substanz beschrieben, die durch Verdunsten des ätherischen Auszugs der Wurzel von *Aspidium filix mas* gewonnen wird (Ann. Chem. 54, 119; Jahrb. pr. Pharm. 22, 149; Gmelin's Handb., fortg. v. K. Kraut 7, 1063). Zu dieser Untersuchung wurde

eine von H. Trommsdorff in Erfurt in folgender Art dargestellte Säure benutzt.

Aus dem officinellen *Extract. filicis* scheidet sich nach längerem Stehen ein, aus feinen Krystallen bestehender Bodensatz ab, welcher zunächst mit kleinen Mengen Aether, dann mit Aetherweingeist gewaschen wird, bis sich dieselben nicht merklich mehr färben. Den Rückstand löst man mit Hülfe von etwas kohlensaurem Kali in schwachem Weingeist auf, entfärbe die Lösung nöthigenfalls mit etwas Thierkohle, und schlägt die stark verdünnte Lösung mit verdünnter Essigsäure nieder, wodurch sich die Filixsäure als voluminöser, fast weisser Niederschlag ausscheidet, der auf einem leinenen Tuche gesammelt, gewaschen, gepresst und getrocknet wird. Die so erhaltene Säure nochmals aus Aether umkrystallisirt und bei 100° getrocknet ergab: $C = 64{,}0$ Proc., $H = 6{,}3$ Proc. Luck fand $C = 63{,}57$ bis $64{,}78$ und $H = 6{,}47$ bis $6{,}30$ Proc..

Die Beschreibung, welche Luck von dem Verhalten der Filixsäure gegen Reagentien giebt, ist genau.

Trägt man 1 Theil Filixsäure in eine Lösung von 4 Theilen Aetzkali in wenig Wasser ein, und erhitzt in einer Silberschale bis zum beginnenden Schmelzen, so wird die Masse rothbraun, und eine herausgenommene, in Wasser gelöste mit Salzsäure abgesättigte Probe gibt nur mehr eine ganz geringe flockige Ausscheidung. Löst man dann das Ganze in Wasser und übersättigt es mit verdünnter Schwefelsäure, so nimmt man sofort einen starken Geruch nach *Buttersäure* wahr, die mit Wasser abdestillirt und analysirt wurde.

Die Flüssigkeit, von der die Buttersäure abdestillirt war, wurde mit Aether einige Male ausgezogen; der ätherische Auszug hinterliess einen krystallisirbaren Rückstand. Die wässerige Lösung desselben war dunkelgelb, etwas trübe, und liess auf Zusatz von essigsaurem Blei eine kleine Menge einer harzigen Verunreinigung fallen. Davon wurde abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft. Es krystallisirte dann *Phloroglucin* $C_6H_6O_3$ aus.

Dampft man die Lösung der Filixsäure in der starken Kalilauge nur so weit ab, dass sie breiig wird, löst dann, sättigt mit Schwefelsäure ab und behandelt wie früher mit Aether, so findet man in dem ätherischen Auszug neben Phloroglucin, dessen Menge in diesem Falle kleiner ist, eine andere krystallisirte Verbindung, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit schon von Phloroglucin wesentlich unterscheidet und dadurch leicht von diesem, welches in der Flüssigkeit bleibt, während die erstere schnell anschiesst, getrennt werden kann. Die Verbrennung ergab: $C_{10}H_{12}O_4$.

Offenbar ist diese Verbindung ein Zwischenglied und würde beim höheren Erhitzen mit Kalihydrat wieder in Phloroglucin und Buttersäure zerfallen sein. $C_{10}H_{12}O_4 + H_2O = C_4H_8O_2 + C_6H_6O_3$.

Es ist also *Monobutyrylphloroglucin* $= C_6H_5(C_4H_7O)O_3$, während die Filixsäure selbst als *Dibutyrylphloroglucin* aufgefasst werden könnte, deren Spaltung die Gleichung ausdrückt:

$$\underset{\text{Filixsäure}}{C_{14}H_{18}O_5} + 2H_2O = \underset{\text{Buttersäure}}{2C_4H_8O_2} + \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_6O_3}.$$

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{14}H_{18}O_5$ ziemlich genau.

Hlasiwetz und Pfaundler haben ein Acetyl und ein Benzoylphloroglucin beschrieben (Ann. Chem. 119, 199), Verbindungen, die nach der ersten Formel zusammengesetzt sind. Wäre die Filixsäure von derselben Art, so müsste sie auf demselben Wege leicht darstellbar sein. Es wurde der Versuch gemacht, Butyrylchlorid auf Phloroglucin einwirken zu lassen, allein das Product war von anderen Eigenschaften. Das Phloroglucin wurde beim Erwärmen mit dem Chlorid unter Entwicklung von Salzsäure allmälig gelöst und es hinterblieb, nachdem auf dem Wasserbade die letzten Reste derselben und der Ueberschuss des Chlorids verjagt war, eine ölige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Verbindung, etwas nach Buttersäure riechend, die erst nach wochenlangem Stehen Ansätze einer Krystallisation zeigte, bis endlich der grösste Theil nadelförmig krystallisirt war. Diese äussere Beschaffenheit, sowie die Unlöslichkeit der Verbindung in Alkalien unterscheidet sie wesentlich von der Filixsäure.

Die Filixsäure scheint nach der Formel $C_6H_3[O_3.H.(C_4H_7O)_2]$ gebildet zu sein, und den zusammengesetzten Aethern zu entsprechen.

VIII. *Gerbsäure der Granatwurzelrinde.* Von O. Rembold. — Mit einem wässerigen Decoct der Granatwurzelrinde wurde das Verfahren befolgt, welches man zur Darstellung der Gerbsäuren anzuwenden pflegt: es wurde partiell mit Bleizuckerlösung gefällt und zwei Mengen der Niederschlages *a* und *b* gesammelt.

Die erste (*a*) ist von schmutzigbräunlich gelber Farbe, die zweite (*b*) ist heller und reiner gelb[1]).

Beide Niederschläge wurden mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die aus *a* erhaltene Flüssigkeit sei mit *A*, die aus *b* mit *B* bezeichnet. In *A* ist ausser einer, der Rinde eigenthümlichen Gerbsäure noch eine gewisse Menge Tannin enthalten. Beide Bestandtheile erleiden eine Umsetzung, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure kocht. Wird *A* so behandelt, so scheidet sich ein lehmgelber Absatz ab. Filtrirt man und schüttelt das Filtrat mit Aether aus, so hinterlässt dieser nach dem Verdunsten zweierlei krystallisirte Verbindungen, deren eine in lauem Wasser löslich ist, während die andere zurückbleibt. Vor der Behandlung von *A* mit der Schwefelsäure nimmt der Aether nichts Nennenswerthes auf. Der lösliche Theil umkrystallisirt und mit etwas Kohle entfärbt, ist, wie alle Reactionen und die Analyse bewiesen und schon Latour de Trie zeigte, *Gallussäure.*

Die von ihr durch Wasser abgetrennte zweite krystallisirte Ver

---

1) Die von *b* abgelaufene Flüssigkeit giebt mit basisch essigsaurem Blei noch eine nicht unbedeutende Menge des gelben Niederschlages. Die, auch von diesem abfiltrirte und entbleite Flüssigkeit lässt angemessen eingeengt eine ziemliche Menge *Mannit* auskrystallisiren.

bindung ist das Zersetzungsproduct der *Granatgerbsäure*, die reiner aus *B* gewonnen wird. Durch einen vorläufigen Versuch überzeugte man sich, dass *B* beim Kochen mit Schwefelsäure keine Gallussäure, sondern blos dieses zweite Zersetzungsproduct lieferte. *B* wurde nun nochmals mit Bleizuckerlösung partiell gefällt, die erste Partie des Niederschlags entfernt und der Rest desselben gesammelt, gut gewaschen wieder zersetzt und die erhaltene Flüssigkeit in ganz gelinder Wärme verdunstet. Die Granatgerbsäure hinterblieb dann als bräunlich-gelbe amorphe, zu grünlichgelbem Pulver zerreibliche Masse von adstringirendem Geschmack. Sie ist unlöslich in Alkohol und Aether, reducirt Silber und alkalische Kupferlösung, fällt Leimlösung und Brechweinsteinlösung und färbt sich durch Eisenchlorid tintenartig unter Bildung eines schwarzen Niederschlags. Bei 125° getrocknet besteht sie aus: $C = 51{,}8$ und $51{,}7$ Proc. und $H = 3{,}3$ Proc. $= C_{20}H_{16}O_{13}$ (?).

Neben der krystallinischen Verbindung, die zum Theil sich als fahlgelber pulveriger Absatz ausscheidet, zum andern Theil aus der Flüssigkeit mit Aether ausgezogen werden kann, geht aus der Behandlung der Granatgerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure *Zucker* hervor. Fällt man die mit Aether ausgezogene Flüssigkeit nach dem Verjagen der letzten Aetherreste mit Bleiessig, so entsteht ausser dem schwefelsauren Blei noch viel von einem gelben Niederschlag, der den letzten Antheil des Spaltungsproducts und vielleicht etwas unveränderte Granatgerbsäure enthält. Entfernt man aus der, von diesem Niederschlage ablaufenden Flüssigkeit das Blei durch Schwefelwasserstoff und dampft das völlig farblose Filtrat, so hinterbleibt der Zucker als gelblicher Syrup von Caramelgeruch und süsslichem Geschmack. Er gab bei 60° getrocknet: $C_6H_{12}O_6$.

Das krystallisirte Zersetzungsproduct der Granatgerbsäure ist die *Ellagsäure* $C_{14}H_6O_8$.

Eine quantitative Abscheidung der Ellagsäure aus der Granatgerbsäure, wie sie zur Feststellung einer Formel der letzteren wünschenswerth gewesen wäre, gelingt nicht, da die Zersetzung durch die verdünnte Schwefelsäure nur eine sehr allmälige, kaum immer ganz vollständige ist und ein Theil der Ellagsäure in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibt[1]). $C_{20}H_{16}O_{13}$ ist nur der einfachste, mit den Analysen vereinbare Ausdruck der Zusammensetzung der Granatgerbsäure und ihrer gelben, bei 140° getrockneten, gelben Bleiverbindung. Für die Spaltung der Granatgerbsäure ergäbe sich demnach:

$$\underset{\text{Granatgerbsäure}}{C_{20}H_{16}O_{13}} + H_2O = \underset{\text{Ellagsäure}}{C_{14}H_6O_8} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Innsbruck, im April 1867.

---

1) Beim langen Stehen scheidet sich aus dieser Flüssigkeit noch eine Menge flockig krystallinischer Säuren aus, die manchmal grösser als die durch Aether ausziehbare ist.

Beiträge zur Kenntniss des Cantharidins.

Von E. Masing und Dragendorff.

(Pharm. Zeitschr. f. Russland. März 1867, 143.)

Das Cantharidin lässt sich als ein dem Lactid analoges Anhydrid betrachten, welches unter Aufnahme von $\text{H}_2\text{Ɵ}$ in die den Lactidsäuren entsprechende Cantharidinsäure übergeführt wird. Diese kann jedoch nicht wie die Milchsäure durch Ausscheidung aus ihren salzartigen Verbindungen durch stärkere Säuren erhalten werden. Der Grund dieses Verhaltens mag darin liegen, dass die anfänglich ausgeschiedene lösliche Säure ihrer geringen Beständigkeit halber sogleich in Wasser und Anhydrid zerfällt. Das so aus den Salzen abgeschiedene Cantharidin zeigt dieselbe Krystallform wie das aus den spanischen Fliegen direct erhaltene, ist jedoch etwas löslicher in Kali- und Natronlauge, es verflüchtigt sich auch bereits schon bei niedrigerer Temperatur (130°). Letztere Differenzen lassen sich jedoch auf verschiedene Dichtigkeitszustände zurückführen.

Es liess sich erwarten, in dem Verhalten des Cantharidins mit Basen Salze zu bilden und daraus durch stärkere Säuren als solches wieder abgeschieden zu werden, eine neue practische Darstellungsmethode desselben aus den spanischen Fliegen gewonnen zu haben. Verschiedene mit Ammoniak angestellte Versuche haben sich bisher noch nicht als lohnend erwiesen, da hierdurch nur eine verhältnissmässig sehr geringe Ausbeute erzielt werden konnte.

Beschreibung der Salze der Cantharidinsäure. — Das Kaliumsalz $\text{Ȼ}_5\text{H}_7\text{Ka}\text{Ɵ}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{Ɵ}$. Am vortheilhaftesten wird dasselbe erhalten, wenn man 1 Grm. Cantharidin mit 0,5735 Grm. Kalihydrat und 80 Cc. Wasser längere Zeit im Dampfbade erhitzt. Das Salz scheidet sich aus der concentrirten wässerigen Lösung in weissen strahlig krystallinischen, etwas perlmutterglänzenden Krystallen ab. 100 Theile Wasser von 15—20° nehmen davon 4,13 Theile auf, 100 Theile siedendes Wasser 8,87 Theile, 100 Theile Alkohol von 0,820 spec. Gew. lösen bei 15—20° 0,03 Theile, siedender Alkohol in derselben Menge und Stärke angewandt 0,92 Theile. Vom Aether und Chloroform wird selbiges nur im geringen Maasse aufgenommen. Die Lösung zeigt alkalische Reaction und wirkt selbst im verdünntesten Zustande auf die Haut gebracht stark blasenziehend. Die Existenz eines basischen, sowie sauren Salzes konnte nicht dargethan werden.

Das Natriumsalz $\text{Ȼ}_5\text{H}_7\text{Na}\text{Ɵ}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{Ɵ}$. Seine Darstellung ist wie beim vorigen Salze. Es war undeutlich krystallinisch und zeigt dasselbe Löslichkeitsverhältniss wie das Kalisalz und reagirt alkalisch.

Das Lithiumsalz $\text{Ȼ}_5\text{H}_7\text{Li}\text{Ɵ}_3$ gleicht im Aussehen den beschriebenen Alkalisalzen. Es ist im Wasser etwas schwieriger löslich und reagirt ebenfalls alkalisch.

Das Ammoniumsalz $\text{Ȼ}_5\text{H}_7(\text{NH}_4)\text{Ɵ}_3$. Man erhält dasselbe durch wechselseitige Zersetzung äquivalenter Mengen von der Baryumver-

bindung und dem Ammoniumsulfat oder durch Lösen von Cantharidin im überschüssigen Ammoniak bei einer Temperatur von 40—50°. Ist ein Theil desselben in Lösung gegangen, so lässt man unter der Glocke der Luftpumpe das freie Ammoniak abdunsten. In der vom Cantharidin abfiltrirten alkalisch reagirenden Flüssigkeit bringt Chlorwasserstoffsäure einen Niederschlag von Cantharidin hervor. Das Ammoniaksalz ist äusserst unbeständig; erwärmt man selbiges im Wasserbade auf 100°, so wird es zersetzt. Das Ammoniak lässt sich dann durch Platinchlorid nicht mehr fortnehmen. Beim Verdunsten zur Trockne hinterbleibt eine weisse krystallinische aminartige Verbindung, welche nicht allein in Alkohol, sondern auch in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Ihre siedend heisse wässerige Lösung hinterlässt beim Erkalten lange seideglänzende Krystallnadeln. Sie reagirt stark sauer und wirkt stark blasenziehend.

Die Baryumverbindung $(Є_5H_7Θ_3)_2Ba + \frac{1}{2}H_2Θ$ wurde durch Fällung der Kaliumverbindung durch Jodbaryum dargestellt. Sie ist weiss, krystallinisch, im Wasser, Weingeist und Aether fast unlöslich. Das Strontium- und Calciumsalz wurde durch Doppelzersetzung der entsprechenden Chloride mit der Kaliumverbindung erhalten und zeigen dieselbe Form und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Baryumsalz. Ihre Formeln sind: $(Є_5H_7Θ_3)_2Sr + \frac{1}{2}H_2Θ$ und $(Є_5H_7Θ_3)_2 Єa + H_2Θ$.

Die Magnesiumverbindung $(Є_5H_7Θ_3)_2Mg + 2H_2Θ$ wurde durch mehrstündiges Erhitzen eines Gemenges von 1 Grm. Cantharidin, 0,25 Grm. reiner gebrannter Magnesia und 30 Cc. Wasser in einer zugeschmolzenen Glaskugel bei 100° erhalten. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich lange farblose nadel- und spiessförmige Krystalle ab. Im kalten Wasser und Alkohol ist das Salz löslicher als in den siedenden Flüssigkeiten.

Die Zinkverbindung $(Є_5H_7Θ_3)_2Zn + 2H_2Θ$ wurde analog der vorigen erhalten. Beide stimmen im Aussehen, Löslichkeitsverhältnissen und Krystallwassergehalt überein.

Das Cadmiumsalz $Є_5H_6ЄdΘ_3 + 4H_2Θ$. Da dieses Salz im Wasser sehr schwer löslich ist, so wird seine Darstellung am besten durch Fällen der Lösung des Kaliumsalzes mit Jodkalium bewerkstelligt. Diese Verbindung bietet um so mehr Interesse dar, als nach den Analysen zu schliessen sämmtlicher Wasserstoff der hypothetischen Cantharidinsäure durch Metalle vertreten ist, wie uns im Zinnsalze der Milchsäure ein analoges Beispiel entgegen tritt.

Die Beryllium- und Alluminiumverbindung wird am geeignetsten durch Doppelzersetzung ihrer entsprechenden löslichen Salze mit der Kaliumverbindung des Cantharidins gewonnen. Die Versuche das Chrom- und Eisensalz darzustellen gaben nicht den gewünschten Erfolg.

Die Kobaltverbindung $(Є_5H_7Θ_3)_2Єo + H_2Θ$. Durch Fällung der Lösung des Sulfates mit der Kaliumverbindung als blassrosafarbener Niederschlag erhalten. Im Wasser schwer löslich.

Die Nickelverbindung $(Є_5H_7Θ_3)_2Ni + 2H_2Θ$ wird analog der

vorigen Verbindung erhalten. Die im Wasser schwer lösliche Verbindung ist blassgrün, krystallinisch und in ihrer Form der des Kobalts ähnlich.

Das Kupfersalz $(C_5H_7O_3)_2Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$ fällt durch Zusatz von Kupfervitriollösung zum cantharidinsauren Kalium als körnig krystallinischer Niederschlag. Unter dem Mikroskope wurden tafel- und blätterförmige Krystalle beobachtet. Schärfer ausgebildete Krystalle erwiesen sich als rhombische Säulen, die durch Vorherrschen des basischen Pinakoids Tafelform angenommen hatten.

Das cantharidinsaure Blei $(C_5H_7O_3)_2Pb + 3H_2O$, erhalten durch Fällung einer Lösung von Bleinitrat mit dem Kaliumsalze der Cantharidinsäure. Der Niederschlag ist farblos und krystallinisch. Die monoklinen Krystalle zeigen sich vorzugsweise als sechsseitige Tafeln mit vorherrschendem Klinopinakoid. Durch wechselseitige Zersetzung von Quecksilberchlorid, sowie salpetersauren Quecksilberoxydul, fielen farblose krystallinische Verbindungen. Die des Oxydulsalzes ist jedoch weniger beständig und wurde bald grau. Die ziemlich beständige Silberverbindung wurde durch Fällen aus Silbernitrat gewonnen. Der Niederschlag war anfangs flockig, wurde später undeutlich krystallinisch. Ob die Verbindung ein neutrales oder saures Salz ist, konnte noch nicht mit Bestimmtheit dargethan werden.

Cantharidinsaures Palladium $(C_5H_7O_3)_2Pd + 6H_2O$. Wird die Kaliumverbindung mit einer möglichst neutralen Lösung von Palladiumchlorür versetzt, so entsteht anfänglich eine Trübung, binnen 24 Stunden findet man ein Netzwerk hellgelber Krystallnadeln abgeschieden.

Cantharidinsaures Zinn $(C_5H_7O_3)_2Sn + 2\frac{1}{2}H_2O$. Durch Fällung des Kaliumsalzes mit Zinnchlorür dargestellt. Der Niederschlag ist anfangs flockig, wird aber allmälig in perlmutterglänzende Tafeln umgewandelt.

Die Wismuthverbindung wurde aus Cantharidin, Wismuthoxydhydrat und Wasser, die in einer zugeschmolzenen Röhre drei Tage bis auf 100° erhitzt wurden, nur in kleinen Mengen erhalten. Das ungebundene Cantharidin wurde durch Chloroform fortgenommen.

Neue Synthese der Hippursäure.

Von N. Jazukowitsch.

Lässt man Ammoniak oder Methylamin auf Chloressigsäure einwirken, so bildet sich bekanntlich *Glycin* oder *Methyl-Glycin* (*Sarkosin*). Da *Hippursäure Benzoyl-Glycin* ist, so war zu erwarten, dass bei der Einwirkung von *Benzamid* auf *Chloressigsäure Hippursäure* entstehen würde. Der Versuch hat meine Voraussetzung bestätigt. Folgende Formeln versinnlichen den völlig analogen Verlauf der Reactionen.

$$C_2H_3ClO_2 + NH_3 = C_2H_3N\begin{cases}H\\H\end{cases}O_2 + HCl^{1})$$

$$C_2H_3ClO_2 + N\begin{cases}CH_3\\H_2\end{cases} = C_2H_3N\begin{cases}CH_3\\H\end{cases}O_2 + HCl$$

$$C_2H_3ClO_2 + N\begin{cases}C_7H_5O\\H_2\end{cases} = C_2H_3N\begin{cases}C_7H_5O\\H\end{cases}O_2 + HCl.$$

Erhitzt man äquivalente Mengen Benzamid und Chloressigsäure 3—4 Stunden lang auf 150—160°, so bemerkt man beim Oeffnen der Röhren einen starken Druck und Salzsäure entweicht in Strömen. Der beim Erkalten vollkommen erstarrte Röhreninhalt wurde durch Salzsäure aus dem Rohre gespült, zwischen Fliesspapier abgepresst und mit kaltem Aether übergossen. Das in Aether nicht gelöste wurde an Kalk gebunden und das Calciumsalz analysirt. Es entsprach der Formel des *hippursauren Calciums* $2(C_9H_8NO_3).Ca + 3H_2O$. Die aus dem Calciumsalze durch Fällen mit Salzsäure erhaltene Säure entsprach der Formel $C_9H_9NO_3$.

Wie sich aus der Reaction von selbst ergiebt, ist die Ausbeute an Hippursäure eine sehr geringe, weil der grösste Theil derselben durch die freiwerdende Salzsäure zersetzt wird. Wahrscheinlich lässt sich durch eine zweckmässige Abänderung der Reaction die Ausbeute an Hippursäure steigern. Auffallenderweise scheint sich bei einem Versuche, wo die doppelte Menge Chloressigsäure angewandt wurde, *mehr* Hippursäure gebildet zu haben.

Die Zusammensetzung des Calciumsalzes beweist, dass ich es mit keiner isomeren Hippursäure zu thun hatte.

St. Petersburg, Juni 1867.
Laboratorium des Prof. Beilstein.

Ueber substituirte Alkohole und Aldehyde.

Von F. Beilstein und A. Kuhlberg.

Das *nitrirte Benzylchlorid* $C_7H_6(NO_2)Cl$[2]) kann als die Chlorverbindung eines *Nitrobenzoëalkohols* $C_7H_7(NO_2)O$ betrachtet werden. Die Darstellung des Alkohols aus diesem Aether gelingt aber kaum, weil das nitrirte Benzylchlorid auf essigsaures Silber z. B. nur äusserst langsam einwirkt. Rascher gelangt man auf folgendem Wege zum Ziele.

Essigsaurer Para-Nitrobenzyläther $C_7H_6(NO_2)(C_2H_3O_2)$. Man giesst tropfenweise essigsaures Benzyl $C_7H_7(C_2H_3O_2)$ in durch Eis abgekühlte höchst concentrirte Salpetersäure. Man fällt dann die Flüssigkeit mit Eiswasser und krystallisirt den nitrirten Aether wiederholt aus Alkohol um. Blassgelbe, lange Nadeln, färben sich im Sonnenlicht röthlich. Schmelzpunct: 78°. In heissem Alkohol leicht löslich.

---

1 und 2) C = 12; O = 16.

Para-Nitrobenzylalkohol $C_7H_7(NO_2)O$. Durch Erhitzen mit Kalilauge auf 120° erleidet der nitrirte Essigäther eine tiefere Zersetzung unter Bildung brauner flockiger Producte. Zur Darstellung des freien Alkohols erhitzt man den Essigäther mit wässrigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade, bis der Aether sich in der Hitze völlig löst. Den Krystallbrei reinigt man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser. Glänzende, farblose, feine Nadeln. Schmilzt bei 93°. Färbt sich am Licht. In heissem Wasser leicht löslich, wenig in kaltem. Löst sich leichter in Ammoniak. Erhitzt man das essigsaure Para-Nitrobenzyl mit Ammoniak höher als auf 100°, so bilden sich braune harzige Zersetzungsproducte.

Oxalsaures Para-Nitrobenzyl $[C_7H_6(NO_2)]_2C_2O_4$, durch Lösen des *oxalsauren Benzyls* in concentrirter Salpetersäure erhalten, liefert, mit Ammoniak erhitzt, ebenfalls Para-Nitrobenzylalkohol.

Oxalsaures Benzyl $(C_7H_7)_2(C_2O_4)$ bildet sich leicht durch Einwirkung von Chlorbenzyl auf oxalsaures Silber. Man erwärmt das Gemisch im Wasserbade, zieht nach beendeter Reaction mit siedendem Alkohol aus und reinigt den gebildeten Aether durch Destillation und Umkrystallisiren des Destillates aus viel Alkohol. Prachtvolle glänzende, blendend weisse Schuppen, dem Naphtalin nicht unähnlich. Siedet nicht ganz ohne Zersetzung. Schmelzpunct: 80,5°. In Wasser unlöslich. In kochendem Alkohol leicht, in kaltem dagegen äusserst wenig löslich. Die verdünnteste Lösung erstarrt daher noch beim Erkalten zum Krystallbrei.

Durch Oxydation geht der oben erwähnte Alkohol, sowie dessen sämmtliche Aether, in *Para-Nitrobenzoësäure* über. Der Alkohol entspricht daher nicht der normalen Reihe der Benzoësäurereihe, sondern der isomeren Parallelreihe (*Nitrodracylsäure* u. s. w.).

Para-Chlorobenzylalkohol C_7H_7ClO bildet sich, wenn man das *essigsaure Chlorobenzyl* $C_7H_6Cl(C_2H_3O_2)$ (vergl. Neuhof, diese Zeitschr. N. F. 2, 653) mit Ammoniak auf 160° längere Zeit erhitzt, bis die Oelschicht nicht weiter abnimmt. Das gewaschene Oel erstarrt bald zu einer Krystallmasse, die man durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Prachtvolle weisse Spiesse, die leicht eine Länge von 2—3 Zoll erreichen. In siedendem Wasser nur sehr wenig löslich, in kaltem fast gar nicht. Schmelzpunct 66°. Siedet ohne Zersetzung. Geht durch Oxydation in *Para-Chlortoluylsäure* $C_7H_5ClO_2$ über.

Dichlorobenzyl-Alkohol $C_7H_6Cl_2O$. Das *zweifach-gechlorte Benzylchlorid* $C_7H_5Cl_3 = C_6H_3Cl_2(CH_2Cl)$ liefert mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kalium gekocht, sehr leicht den bei 259° constant und ohne Zersetzung siedenden *essigsauren Dichlorobenzyläther* $C_6H_3Cl_2(CH_2.C_2H_3O_2)$. Derselbe ist eine nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. Durch Erhitzen mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr erhält man daraus den freien *Dichlorobenzyl-Alkohol* $C_7H_6Cl_2O$.

Para-Chlorbenzoë-Aldehyd $C_7H_4ClO.H$. Kocht man, dem sinnreichen Verfahren von Grimaux und Lauth (diese Zeitschr. N. F. 3, 16) folgend, *gechlortes Benzylchlorid* $C_6H_4Cl(CH_2Cl)$ mit einer

wässerigen Lösung von salpetersaurem Blei, so scheidet sich viel $PbCl_2$ aus. Das in Wasser unlösliche Oel wird mit concentrirtem Natriumbisulfit geschüttelt, die Verbindung mit kaltem Alkohol gewaschen, abgepresst und durch Kochen mit Natron zersetzt. Der *freie Aldehyd* C_7H_5ClO ist eine ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit, verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit sauren schwefligsauren Alkalien, zieht Sauerstoff aus der Luft an und geht dabei in *Para-Chlorbenzoësäure* über.

Nitrirtes Benzylchlorid $C_7H_6(NO_2)Cl$ scheidet, mit salpetersaurem Blei gekocht, viel Chlorblei aus. Ueber den dabei entstandenen, mit Nitrobittermandelöl offenbar nur isomeren Aldehyd werden wir später berichten.

St. Petersburg, im Juni 1867.

Ueber Constitution und Zusammensetzung der organischen Säuren, die neben O und H 3 Atome C enthalten.

Von Dr. H. Wichelhaus.

(Ann. Ch. Pharm. 143, 1.)

1. *Isomerie der Chlorpropionsäuren.* Verf. hat früher (diese Zeitschr. N. F. 1, 574) gefunden, dass bei Einwirkung von Chlorphosphor auf Glycerinsäure Chlorpropionsäure entsteht; er nennt dieselbe β-Chlorpropionsäure zum Unterschied von der aus Milchsäure durch Chlorphosphor entstehenden α-Chlorpropionsäure, welche mit der aus Glycerinsäure erhaltenen isomer ist. — Zur Darstellung der β-Chlorpropionsäure kann man statt der Glycerinsäure selbst ebenso gut ein Salz, z. B. das Bleisalz, anwenden; das durch die Reaction, die sich gleich nach dem Mengen mit 3 Aeq. Phosphorsuperchlorid einleitet, gebildete Chlorid ist krystallinisch, findet sich nicht im Destillat, sondern im Rückstand. Man destillirt zweckmässig die Hauptmenge des entstandenen Phosphoroxychlorids ab, lässt zu dem Rückstand in einer mit aufsteigendem Kühler verbundenen Retorte allmälig absoluten Alkohol fliessen, filtrirt von dem phosphorsauren Blei ab, und überlässt die Lösung des Säure-Aethers in Alkohol etwa 24 Stunden sich selbst, wobei sich immer noch Salzsäure entwickelt.

Nachher wird der β-Chlorpropionsäure-Aether durch Salzlösung ausgefällt, mehrmals mit Wasser geschüttelt, um die beigemengten Phosphorsäure-Aether zu entfernen, getrocknet und rectificirt. Durch Barymhydrat stellt man daraus das Barymsalz und daraus durch Schwefelsäure die freie Säure dar, die der wässerigen Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen wird.

Die β-Chlorpropionsäure krystallisirt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in faserigen, büschelförmigen Krystallen, die dem Kreosot

ähnlich riechen, bei 65° schmelzen und sehr flüchtig sind. Ihr Chlorid ist krystallinisch, ihr Aether siedet zwischen 150 und 160° (frühere Angabe des Verf.'s 151°).

Ihr Baryumsalz ist nicht so leicht zersetzbar als das der α-Chlorpropionsäure, krystallisirt in glänzenden, in Wasser leicht löslichen Schuppen und Blättchen, dem Aussehen nach kaum zu unterscheiden von dem Baryumsalz der α-Chlorpropionsäure. Die α-Chlorpropionsäure dagegen ist ein dicker Syrup, krystallisirt selbst beim Abkühlen nicht, hat einen scharfen, zugleich an Milchsäure erinnernden Geruch; ihr Chlorid ist flüssig, ihr Aether siedet bei 144°, ihr Baryumsalz wird bereits beim Eindampfen auf dem Wasserbad unter Bildung von Milchsäure zersetzt. Die α-Chlorpropionsäure erzeugt namentlich bei Behandlung mit Silberoxyd leicht Milchsäure; Verf. fand, dass bei längerem Kochen derselben mit einem grossen Ueberschuss von Silberoxyd gleichzeitig Silberoxyd reducirt, und essigsaures, wahrscheinlich auch etwas ameisensaures Silber gebildet wird, die gebildete Milchsäure wird also durch Silberoxyd in derselben Weise wie durch andere Oxydationsmittel oxydirt (vergl. Dossios, d. Zeitschr. N. F. 2, 449). Die β-Chlorpropionsäure wird durch Silberoxyd nur schwierig zersetzt, in der Kälte enthält die Lösung selbst nach längerer Behandlung immer noch Chlor, das ihr nur durch Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Silberoxyd völlig entzogen wird. Dabei scheidet sich gleichzeitig metallisches Silber ab, und es wird eine Säure $Ɵ_3H_4Ɵ_4$ gebildet. — Die Verschiedenheit der beiden Chlorpropionsäuren lässt sich ausdrücken durch die Formeln $ƟH_3 — ƟHCl — ƟƟ.ƟH$ für die α-Chlorpropionsäure und $ƟH_2Cl — ƟH_2 — ƟƟ.ƟH$ für die β-Chlorpropionsäure. — Verf. vermuthet, dass die Jodpropionsäure aus Glycerinsäure der β-Chlorpropionsäure analog constituirt sei, da Moldenhauer (Ann. Ch. Pharm. 131, 323) aus der Hydracrylsäure, die zunächst aus dieser Jodpropionsäure entsteht, durch weitere Behandlung mit Silberoxyd milchsaures Silber erhalten habe, welches höchst wahrscheinlich fleischmilchsaures Silber gewesen sei.

2. *Carbacetoxylsäure* nennt der Verf. die Säure $Ɵ_3H_4Ɵ_4$. Zur Darstellung digerirt man β-Chlorpropionsäure mit einem grossen Ueberschuss von Silberoxyd, bis in einer Probe der Lösung durch Behandlung mit Natriumamalgam kein Niederschlag von Chlorsilber mehr entsteht, filtrirt und bringt das entstandene Silbersalz durch Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbad zur Krystallisation. Dasselbe erfährt dabei nur sehr geringe Zersetzung, es erträgt das Licht ziemlich gut, krystallisirt in büschelförmigen glänzenden stahlgrünen Nadeln, die bei 100° unverändert bleiben, beim Glühen saure Dämpfe entwickeln und in Salpetersäure unlösliches Kohlensilber hinterlassen. Die Analyse ergiebt die Formel $Ɵ_3H_3Ɵ_4Ag$.

Die Säure wurde durch Schwefelwasserstoff aus dem Silbersalz abgeschieden und durch Schütteln mit Aether der wässerigen Lösung entzogen; beim Verdunsten desselben blieb sie als dicker, schwach gelblicher, in Wasser leicht löslicher Syrup, der den Geruch der niedern

Fettsäuren hat, zurück. — Das Baryumsalz bleibt beim Eindampfen zunächst als Syrup, der nachher zu kugeligen Krystallaggregaten erstarrt; das Zinksalz bildet glänzende Schuppen; das Bleisalz krystallisirt nur schwierig in Krusten; das Ammoniaksalz bildet zerfliessliche Krystalle. — Nascirender Wasserstoff führt die Carbacetoxylsäure wieder in Glycerinsäure über; durch langsame Oxydation hofft Verf. daraus Mesoxalsäure zu erhalten. — Die einbasische Carbacetoxylsäure ist isomer mit der zweibasischen Malonsäure, von welcher sie sich schon durch die Löslichkeit ihres Silbersalzes unterscheidet; malonsaures Silber ist unlöslich. Für die Bildung derselben aus β-Chlorpropionsäure giebt Verf. die Gleichung:

$$C_3H_5ClO_2 + 3Ag_2O = C_3H_3O_4Ag + AgCl + 2Ag_2 + H_2O.$$

Die rationelle Formel schreibt er $CH_2.OH - CO - CO.OH$; nach dieser Formel ist der Name Carbacetoxylsäure gebildet, „da $CH_3 - CO$ Acetyl genannt wird, $CH_2.OH - CO$ also Acetoxyl ist.“

3. *Einwirkung des Broms auf Milchsäure und Glycerinsäure.* — Verf. hoffte durch Einführung von Brom in die Milchsäure und nachherige Ersetzung desselben durch Hydroxyl Glycerinsäure oder eine mit derselben isomere Säure zu erhalten; seine Versuche haben zu keinem bestimmten Resultat geführt. — Milchsäure wurde in etwas Aether gelöst und mit 2 Aeq. Brom versetzt; sobald etwas über die Hälfte des Broms zugegeben war, begann eine heftige Einwirkung, die durch Abkühlen gemässigt wurde. Nach Zusatz der ganzen Menge des Broms wurde das Gemenge in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler digerirt, es entwichen Ströme von Bromwasserstoff und die Reaction vollendete sich langsam. Beim Abkühlen der Masse zeigte sich die Bildung von Krystallen, durch Wasser liess sich ein dickes öliges Liquidum fällen, das nach einigem Stehen krystallinisch erstarrte, und beim Liegen an der Luft setzte die Masse ebenfalls eine reichliche Krystallisation ab unter fernerem Entweichen von Bromwasserstoff. — Der krystallinische Körper reagirt neutral, ist in Aether leicht löslich und krystallisirt daraus in weissen rhombischen Säulen, die zugespitzt sind und von der Seite beinah sechseckig erscheinen. Er riecht angenehm aromatisch, schmilzt bei 83—85°, erstarrt wieder gegen 70°. Kalilauge wirkt in der Kälte nicht darauf ein, essigsaures Kalium selbst nach langem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr kaum. Silberoxyd, essigsaures Silber, sowie Natriumamalgam dagegen eliminiren das Brom. Verf. will die dabei entstehenden Producte noch untersuchen. Aus der Analyse (17,66—18,45 Proc. C, 1,6 Proc. H, 68 Proc. Br) lässt sich keine einfache, die Beziehung zur Milchsäure erklärende Formel ableiten. — Nach Ausfällen dieses neutralen Körpers bleibt eine Säure in Lösung, die durch Schütteln daraus in ziemlich bedeutender Menge zu gewinnen ist und den stechenden Geruch der Bromsubstitutionsproducte und deren heftige Wirkung auf die Schleimhäute besitzt. Beim Behandeln mit überschüssigem Silberoxyd schied sich Bromsilber ab, daneben bildete sich aber nur milchsaures Silber.

Glycerinsäure, in wenig Aether gelöst, wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbad mit 2 Aeq. Brom kaum angegriffen, bei mehrstündigem Erhitzen über 100° in zugeschmolzenen Röhren verschwindet das Brom, die Masse wird dick; es entsteht aber kein Bromwasserstoff, sondern Kohlensäure, woraus Verf. schliesst, dass nicht die Bildung einer substituirten Glycerinsäure, sondern Zerstörung derselben erfolge.

4. *Constitution der Brenztraubensäure.* Kolbe (Lehrb. 2, 521) und Wislicenus (Ann. Ch. Pharm. 126, 229) betrachten die Brenztraubensäure als Oxyacrylsäure, während Debus (Ann. Ch. Pharm. 127, 336) sie als der Glyoxylsäure homolog, und Kekulé (Lehrb. 2, 213) sie als eine Propionsäure, in welcher zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom Sauerstoff ersetzt sind, betrachtet. Um zu entscheiden, ob die Brenztraubensäure eine Oxysäure sei, hat Verf. dieselbe mit Phosphorsuperchlorid behandelt. „Denn durch das letztere Reagenz werden in organischen Säuren sämmtliche Hydroxyle durch Chlor ersetzt und bei nachheriger Behandlung mit Wasser nur diejenigen restituirt, welche an die Gruppe CO gebunden, mit anderen Worten in Carboxyl-Gruppen enthalten waren: aus Oxysäuren entstehen daher gechlorte Säuren, während die Säuren, die keine alkoholischen Wasserstoffatome enthalten, als solche regenerirt werden.“ — Bezüglich der Darstellung der Brenztraubensäure bemerkt Verf., dass die Vorschrift der meisten Lehrbücher, man solle die Weinsäure nur ganz allmälig bis 220° und nicht über 200° erhitzen, zu unverhältnissmässig geringer Ausbeute führt, während sich in der That sehr beträchtliche Mengen von Brenztraubensäure bilden, und es nur eines stärkern Erhitzens bedarf, um sie überzudestilliren. — Brenztraubensäure, vom Siedep. 165—170°, wurde allmälig mit Phosphorsuperchlorid versetzt, nachdem sich Phosphoroxychlorid gebildet, einige Zeit damit gekocht, das flüssige Product nach dem Erkalten in eine grössere Menge von Wasser eingetragen, und der wässerigen Lösung die Säure durch Schütteln mit Aether entzogen. Dieselbe blieb als gelblicher Syrup zurück, enthielt kein Chlor, und wurde durch Zusatz von Silberoxyd in ein Salz übergeführt, das die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des durch Kochen veränderten brenztraubensauren Silbers besass. Die Brenztraubensäure erzeugt demnach durch Chlorphosphor ein normales Chlorid, aus welchem sie durch Wasser regenerirt wird, ist demnach keine Oxysäure. Verf. giebt ihr die Formel $CH_3 - CO - CO.OH$, aus welcher sich die Bildung von gewöhnlicher Milchsäure durch nascirenden Wasserstoff aus Brenztraubensäure leicht erklärt:

$$\underset{\text{Brenztraubensäure}}{CH_3 - CO - CO.OH} + H_2 = \underset{\text{Milchsäure}}{CH_3 - CH.OH - CO.OH};$$

und ebenso die Bildung von Essigsäure aus Brenztraubensäure:

$$CH_3 - CO - CO.OH + H_2O = CH_3.CO.OH + H.CO.OH.$$

Hübner (Ann. Ch. Pharm. 131, 73) hat gezeigt, dass Cyanacetyl mit Wasser in Essigsäure und Blausäure zerfällt:

$$CH_3 - CO - CN + H_2O = CH_3 - CO.OH + CNH;$$

Verf. findet in der Analogie dieser Formel mit der vorhergehenden eine ebenso directe Bestätigung seiner Formel der Brenztraubensäure, als wenn die Synthese derselben aus Cyanacetyl gelänge: sie ist hiernach Carbacetylsäure.

Gestützt auf die im Vorstehenden beschriebenen Versuche, sowie auf das früher bereits bekannte Verhalten sucht Verf. in einer theoretischen Entwicklung für die Säuren mit 3 Atomen Kohlenstoff folgende rationelle Formeln zu begründen:

CH_2 ‖ CH | $CO.OH$ Acrylsäure	CH_3 | CH_2 | $CO.OH$ Propionsäure	$CH_2.OH$ | CH_2 | $CO.OH$ Fleischmilchsäure	$CO.OH$ | CH_2 | $CO.OH$ Malonsäure
	CH_3 | $CH.OH$ | $CO.OH$ Milchsäure	$CH_2.OH$ | $CH.OH$ | $CO.OH$ Glycerinsäure	$CO.OH$ | $CH.OH$ | $CO.OH$ Tartronsäure
	CH_3 | CO | $CO.OH$ Brenztrauben-säure	$CH_2.OH$ | CO | $CO.OH$ Carbacetoxyl-säure	$CO.OH$ | CO | $CO.OH$. Mesoxalsäure

Bezüglich der Einzelheiten der theoretischen Entwicklung verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Ueber den Oenanthylsäuremethyläther. Von A. Geuther und Neuhof. — Der Aether wurde dargestellt, indem man in 1 Vol. Oenanthylsäure und 3 Vol. Holzgeist Salzsäuregas leitete und den gebildeten Aether $C_7H_{13}O_2.CH_3$ wusch und trocknete. Die Verbindung siedet ungefähr bei 180° unter geringer Zersetzung. Ihr spec. Gewicht ist 0,887 bei + 8°.

Ein Vorlesungsversuch. Von E. v. Gorup-Besanez. — Um die glänzende Lichtentwicklung bei dem Act chemischer Vereinigung zu constatiren, eignet sich vortrefflich nachstehender Versuch:

Man windet um Holzkohle Magnesiumband, wie es gegenwärtig im Handel zu haben ist, bringt die so armirte Kohle in eine Kugelröhre, leitet Sauerstoffgas durch, und erhitzt bis die Entzündungstemperatur der Kohle erreicht ist. Das Magnesium verbrennt dann mit intensivster Lichtentwicklung und einer so grossen Wärmeentwicklung, dass die Kugel gewöhnlich abschmilzt. Die Erscheinung ist glänzender und viel andauernder wie bei der unter gleichen Bedingungen bewirkten Verbrennung des Blattaluminiums. (Ann. Ch. Pharm. 142, 376.)

Darstellung von Zinkäthyl. Von E. T. Chapman. — Die folgende Methode zur Bereitung von Zinkäthyl ist im Wesentlichen nur eine Modificirung der Methode von Rieth und Beilstein. Das Zink wird granulirt, indem man es aus einer Höhe von 18 Fuss in mit Salzsäure angesäuertes Wasser fallen lässt. Das so bereitete Zink ist viel wirksamer als das auf gewöhnliche Weise granulirte. Es darf indess nicht lange vor der Benutzung bereitet werden und muss stark getrocknet werden. Aether und Jodäthyl werden gleichfalls über Chlorcalcium sehr sorgfältig entwässert. Zum Einleiten der Reaction dient etwas Zinkäthyl, welches gleichsam als eine Art von Ferment angesehen werden kann. Die Darstellung ist dann ausserordentlich einfach. Ein sehr sorgfältig getrockneter, noch heisser Kolben von etwa 650 Cc. Rauminhalt wird zu etwa zwei Drittel mit dem noch heissen Zink gefüllt und dann das Jodäthyl (etwa 500 Grm.) von dem Chlorcalcium auf das heisse Zink abfiltrirt. Hierauf fügt man 60 Cc. des trocknen Aethers, dem man etwas Zinkäthyl zugefügt hat, hinzu, verbindet den Kolben sofort mit einem aufwärts gerichteten Kühler und erwärmt auf dem Wasserbade. Die Reaction beginnt sofort oder doch sobald die Flüssigkeit eine oder zwei Minuten im Sieden ist. Das vorherige Füllen des Apparates mit Kohlensäure hat keinen Vortheil. In 1—2½ Stunden ist die Reaction beendigt. Man erkennt dies daran, dass kein Aether mehr in die Flasche zurücktropft. Der gewöhnliche Aether bildet nämlich mit den Producten der Reaction irgend eine Verbindung, welche bei der Temperatur des Wasserbades nicht zersetzt wird. Man entfernt dann das Wasserbad, lässt die Flasche etwas abkühlen, trennt sie vom Kühler und destillirt das Zinkäthyl auf die gewöhnliche Weise aus dem Oelbade ab. Die zuerst übergehende Portion, welche viel Aether enthält, kann sehr gut zu einer neuen Darstellung benutzt werden. Je rascher die Reaction verläuft, um so grösser ist die Ausbeute, aber die kleinste Spur von Feuchtigkeit verzögert die Reaction, selbst wenn man einen zur Zersetzung aller Feuchtigkeit genügenden Ueberschuss von Zinkäthyl hinzugesetzt hat.

(Laboratory, June 15, 1867, 195.)

Ueber einen neuen Anilinfarbstoff, Pariser Violett. Von Ch. Lauth. — Eine der chemischen Merkwürdigkeiten der Pariser Ausstellung ist ein schön goldgrüner, über 150 Kilogramm schwerer Block eines neuen violetten Anilinfarbstoffes, dem die Aussteller Poirrie & Chappat den Names „violet de Paris" gegeben haben. Dieser Farbstoff ist Methyl-Anilin-Violett. Der Verf. hat zuerst 1861 die Einwirkung von oxydirenden Substanzen auf das Methyl- und Aethylanilin studirt und dabei aus dem Methylanilin einen prachtvollen, aber nicht sehr dauerhaften violetten Farbstoff erhalten, während das Aethylanilin nur Producte von geringem Färbevermögen lieferte. Aehnliche Farbstoffe, aber auf andere Weise, durch Einführung von Methyl und Aethyl in das Rosanilin, erhalten, sind später von Hofmann dargestellt worden. In neuerer Zeit nun hat Bardy, Chemiker des Hauses Poirrie & Chappat eine Methode aufgefunden das Methylanilin-Violett fabrikmässig darzustellen. Das Methylanilin wird durch Erhitzen von Anilin, Salzsäure und Holzgeist unter erhöhtem Druck bereitet und darauf durch Erhitzen mit Jod und chlorsaurem Kali in Farbstoff verwandelt. Auf diese Weise erhält man das in Wasser unlösliche jodwasserstoffsaure Salz des Farbstoffs, welches mit Natronlauge zersetzt wird. Die abgeschiedene Base führt man dann mit Salzsäure in das salzsaure Salz über. Eine neue vom Verf. herrührende Methode zur Darstellung dieses Violetts besteht darin, dass man gewisse Salze des Methylanilins, das salzsaure Salz z. B., durch Hitze zersetzt. Wenn man die Temperatur auf 100—120° erhöht, bildet sich sehr viel Farbstoff. Ebenso gut kann man aber auch die Umwandlung durch Oxydationsmittel, wie salpetersaures Kupfer, essigsaures Quecksilber u. s. w. bewirken. — Der Verf. glaubt, dass die procentische Zusammensetzung dieses Violetts dieselbe, wie die des Violetts

von Hofmann ist, dass beide Verbindungen aber nur isomerisch sind, denn Hofmann's Product leitet sich vom Rosanilin ab und dieses entsteht aus 1 Mol. Anilin und 2 Mol. Toluidin, während das Pariser Violett sich von dem mit dem Toluidin isomerischen Methylanilin ableitet.

(Laboratory, May 25, 1867, 138).

Ueber das Vorkommen von eingeschlossenem Wasserstoffgas im Meteoreisen. Von T. Graham. — Der Verf. hat gefunden, dass das Meteoreisen von Lenarto, welches 90,883 Proc. Eisen, 8,45 Proc. Nickel, 0,665 Proc. Kobalt und 0,002 Proc. Kupfer enthält, nach dem Behandeln mit einer heissen Kalilösung, wiederholtem Waschen mit Wasser und Trocknen, beim Erhitzen zum Rothglühen das 2,85fache seines Volumens Gas abgiebt, wovon 86 Proc. Wasserstoff, 4½ Proc. Kohlenoxyd und das Uebrige Stickgas war. Das Gas bestand demnach fast ganz aus Wasserstoff. Da nun Huggins und Miller den Wasserstoff bei der Spectralanalyse des Fixsternlichtes entdeckt haben und nach den Untersuchungen von Secchi dieses Gas das Hauptelement einer zahlreichen Classe von Sternen bildet, als deren Typus *α* Lyrae betrachtet werden kann, so schliesst der Verf., dass das Eisen von Lenarto unzweifelhaft aus einer ähnlichen Atmosphäre herkommt, in welcher Wasserstoff in grossem Ueberschuss vorhanden ist und dass demnach dieses Eisen in seinen Poren uns den Wasserstoff der Gestirne zuführt. Der Versuch hat ergeben, dass bei gewöhnlichem Atmosphärendruck es schwierig ist, das Eisen mehr als sein Volumen Wasserstoff absorbiren zu lassen. Da aber das Meteoreisen, ohne vollständig erschöpft zu sein, nahezu die dreifache Menge abgiebt, so schliesst der Verf. weiter, dass dasselbe aus einer dichten Wasserstoffatmosphäre ausgestossen worden sein muss.

(Compt. rend. 64, 1067.)

Ueber eine neue, in den Erdäpfeln enthaltene organische Verbindung. Von G. Ville und Joulie. — Die Verf. haben aus dem Safte der Erdäpfel durch wiederholtes Behandeln desselben mit Alkohol, eine dem Dextrin ähnliche, amorphe, in Wasser lösliche, süsslich schmeckende Substanz erhalten, welche die Fehling'sche Lösung nicht reducirt, diese Eigenschaft aber erlangt, wenn man sie einige Augenblicke mit Salzsäure zum Sieden erhitzt. Die Lösung dieser Verbindung, welche die Verf. *Levulin* nennen, ist optisch unwirksam, aber nach der Behandlung mit Salzsäure lenkt sie die Polarisationsebene sehr stark nach links. Die Substanz enthielt keinen Stickstoff. (Moniteur scientif. 1866, 836).

Notiz über Thallium- und Magnesiumlegirungen. Von S. Mellor. — Thallium lässt sich sehr leicht und in jedem Verhältniss mit Magnesium legiren. Die Legirungen sind sehr beständig und lassen sich leicht zu Draht ausziehen. Es wurden Legirungen mit 5, 10, 15, 20, 25 und 50 Proc. Thallium dargestellt. Alle verbrannten rasch und mit grosser Helligkeit, aber die Flamme ist kleiner und die Verbrennung langsamer als beim reinen Magnesium. Die Flamme ist kalt und das Wärmeleitungsvermögen der Legirungen im Verhältniss zum Magnesium beträchtlich verringert. Das Magnesiumlicht ist indess so intensiv, dass es die grüne Thalliumfarbe fast ganz verdeckt, so dass sie bei den meisten der Legirungen gar nicht und selbst bei der mit 50 Proc. Thallium nur kaum wahrgenommen werden kann. Ein Gehalt von 5 Proc. Thallium scheint das Magnesium weniger spröde und dehnbarer zu machen. Die Legirungen mit 25 und 50 Proc. Thallium sind leichter oxydirbar als das reine Magnesium. — Die Metalle wurden in einem verschliessbaren eisernen Tiegel zusammengebracht und es war nur eine gelinde Hitze erforderlich, um sie zu schmelzen.

(Chem. News, May 17, 1867, 245.)

Ueber die wechselseitige Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff. Von S. de Luca und J. Ubaldini. — Die Verf. haben gefunden, dass die Wechselzersetzung dieser beiden Körper nicht so einfach ist, wie sie die gewöhnlich aufgestellte Formel

$$2HS + SO_2 = 2HO + 3S$$

anzeigt, denn es bildet sich dabei Pentathionsäure, welche sich wieder zersetzt und freien Schwefel liefert. Der Schwefel, welcher sich bei der Reaction abscheidet, besteht aus den beiden Varietäten, von denen die eine in Schwefelkohlenstoff löslich, die andere darin unlöslich ist. Das Verhältniss, in welchem diese beiden Modificationen auftreten, hängt nicht allein von den Substanzen ab, aus denen er entsteht, sondern auch von den Verhältnissen, unter welchen man arbeitet, und der unlösliche Schwefel wird beständiger, wenn die Zersetzung unter dem Einfluss von überschüssiger schwefliger Säure geschieht. (Compt. rend. 64, 1200.)

Ueber ein Hydrat des Schwefelkohlenstoffs. Von E. Duclaux. — Wenn man auf die mehrmals mit Batist umwickelte Kugel eines Thermometers einige Tropfen Schwefelkohlenstoff fallen und verdunsten lässt, so beobachtet man, dass sich, sobald die Temperatur auf einige Grade unter Null gefallen ist, kleine weisse, ausserordentlich unbeständige Krystalle bilden. Dieselbe Substanz tritt stets auf, wenn man Schwefelkohlenstoff rasch verdunstet. Diese Krystalle zersetzen sich bei — 3° und liefern eine grosse Menge flüssigen Schwefelkohlenstoff, in welchem einige kleine Eisstücke schwimmen. Eine nähere Untersuchung zeigte, dass dieses Eis nicht zufällig vorhanden war, sondern dass die Krystalle ein wirkliches, aber sehr leicht zersetzbares Hydrat des Schwefelkohlenstoffs sind. Man erhält dasselbe in grösserer Menge, wenn man auf den in einer Flasche befindlichen Schwefelkohlenstoff mit Hülfe eines Gebläses einen starken Luftstrom leitet. Es ist nicht nöthig, die Luft vorher mit Feuchtigkeit zu sättigen. Kühlt man den Schwefelkohlenstoff ab, so beginnt die Bildung der weissen Substanz sofort. Die Temperatur erniedrigt sich dabei sehr und kann auf 20° sinken. Sobald alle Flüssigkeit verschwunden ist, unterbricht man den Luftstrom. Verkorkt man jetzt das Gefäss, so bilden sich beim Steigen der Temperatur zwei Schichten, von denen die eine Wasser, die andere Schwefelkohlenstoff ist. Man wiegt darauf die in dem Gefäss enthaltene Flüssigkeit, bringt pulverisirtes Chlorcalcium hinzu, wiegt abermals, verjagt den Schwefelkohlenstoff in einem Luftbade bei etwa 60° und wiegt wieder. Auf diese Weise wurde im Mittel von 10 Versuchen gefunden, dass die weisse Substanz 89,4 Proc. Schwefkohlenstoff enthält und dieses entspricht genau der Formel $2CS_2 + H_2O$. (Compt. rend. 64, 1099.)

Ueber die Zersetung einiger schwefelsaurer Salze in hoher Temperatur. Von Boussingault. — Bei der Bestimmung der alkalischen Erden als schwefelsaure Salze muss man, um genaue Resultate zu erhalten, sehr vorsichtig beim Erhitzen sein, weil sie bei hoher Temperatur ihre Schwefelsäure verlieren. Der schwefelsaure Kalk wird schon bei einer Temperatur zersetzt, die nicht viel höher als diejenige ist, bei welcher der kohlensaure Kalk seine Kohlensäure abgiebt. Man braucht denselben (angewandte Mengen 0,5 und 2,0 Grm.) in einem Gasgebläse, welches hinreicht, um die Silicate mit kohlensaurem Kalk zu zersetzen oder in dem von Schloesing beschriebenen Apparate, mit dem man die Schmelztemperatur des Eisens erzielen kann, nur 20 Minuten zu erhitzen, um die theoretische Menge von ganz schwefelsäurefreiem Aetzkalk zu erhalten. Die schwefelsaure Magnesia wird ebenso leicht vollständig zersetzt. Der schwefelsaure Strontian verliert im Apparate von Schloesing ebenfalls schon nach 20—25 Minuten (angewandte Menge 0,4 Grm. Cölestin) seine Schwefelsäure vollständig, aber gleichzeitig verflüchtigt sich auch ein Theil des Strontians

und es bleibt weniger als die theoretische Menge zurück. Der schwefelsaure Baryt giebt im Gasgebläse die Schwefelsäure nur theilweise ab. Im Apparate von Schloesing dagegen wurde schon nach 20—30 Minuten ein vollkommen schwefelsäurefreier Aetzbaryt erhalten, dessen Quantität aber, wie beim Strontian, geringer als die theoretische Menge war. Das schwefelsaure Blei verliert schon im Gasgebläse, bei einer weit unter dem Schmelzpunct des Eisens liegenden Temperatur die Schwefelsäure vollständig. Die schwefelsauren Salze der Alkalien beginnen bei Weissglühhitze sich zu verflüchtigen, beim Schmelzpunct des Eisens fangen sie an zu sieden und verflüchtigen sich dann sehr rasch vollständig, ohne dass eine Dissociation der Schwefelsäure mit Sicherheit festgestellt werden kann. Erhitzt man nicht bis zur vollständigen Verflüchtigung, so reagirt der Rückstand stark alkalisch und enthält freies Alkali. (Compt. rend. 64, 1159.)

Vorläufige Notiz über beschränkte Oxydation mit alkalischem übermangansaurem Kali. Von E. T. Chapman und Miles H. Smith. — Die Einwirkung von Uebermangansäure auf organische Körper ist ganz verschieden, je nachdem sie in sauren oder alkalischen Lösungen stattfindet. Wird Alkohol mit übermangansaurem Kali und Schwefelsäure behandelt, so entstehen genau so wie bei der Oxydation mit Chromsäure, Aldehyd und Essigsäure, wird die Lösung des krystallisirten Salzes angewandt, so bilden sich kleine Mengen von Aldehyd und Essigsäure zugleich mit verschiedenen anderen Körpern und Oxalsäure. Ist die Lösung vorher stark alkalisch gemacht, so entstehen weder Aldehyd noch Essigsäure, wiewohl die Lösung sich augenblich unter Abscheidung von Mangansuperoxyd entfärbt. Bei Anwendung heisser Lösungen ist Oxalsäure das Hauptproduct, ist die Lösung kalt, so entstehen verschiedene andere Säuren, die wahrscheinlich identisch mit denjenigen sind, welche Debus bei der Oxydation des Alkohols mit Salpetersäure erhielt. — Die Milchsäure gab ähnliche Resultate. Mit übermangansaurem Kali entstanden gleichzeitig Aldehyd, Essigsäure, Kohlensäure und Oxalsäure, mit übermangansaurem Kali und Schwefelsäure nur Aldehyd, Essigsäure und Kohlensäure und mit alkalischem übermangansaurem Kali, endlich Oxalsäure aber kein Aldehyd und keine Essigsäure. Die Oxalsäure selbst scheint beim Erhitzen mit übermangansaurem Kali und Kali ganz unverändert zu bleiben. (Chem. Soc. J. 5, 301.)

Ueber Phosphormagnesium. Von James Parkinson[1]). Phosphordampf greift das Magnesium selbst bei starker Rothglühhitze nur an, wenn das Metall in fein vertheiltem Zustande ist und auch dann nur schwierig. In einem Strom von Kohlensäure und Phosphordampf wirkt die Kohlensäure bei niedrigerer Temperatur als der Phosphor auf das Magnesium ein und die ganze Menge der Magnesiumfeile kann unter Abscheidung von Kohle oxydirt werden, wenn man nur die Hitze unter der Temperatur hält, welche zur Einwirkung des Phosphordampfes erforderlich ist. Wird Magnesiumfeile mit dem gleichen Gewicht amorphen Phosphors in grösseren Stücken gemischt und das Gemisch in einer enghalsigen Kugelröhre rasch zum Rothglühen erhitzt, so bildet sich unter lebhafter Verbrennung eine gleichförmige, gut geschmolzene, sehr harte, spröde und sehr schwer schmelzbare Phosphorverbindung. Auf frischen Bruchflächen ist diese glänzend stahlgrau, sie läuft aber an der Luft rasch an und zerfällt zuerst zu einem braunen Pulver, nachher zu einem grauweissen schweren Pulver, welches nur Magnesia, mit einer Spur von unterphosphorigsaurem und phosphorigsaurem Salz und von der Glasröhre herrührende Verunreinigungen enthält. In einer verschlossenen Glasröhre ist die Verbindung unschmelzbar und erträgt Roth-

1) Vergl. diese Zeitschr. N. F. 3, 241. F.

glühhitze ohne Veränderung, in einer offenen Röhre wird sie langsam und nur oberflächlich oxydirt. Sie zersetzt Wasser unter lebhafter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Abscheidung von Magnesia Dieselbe Zersetzung findet langsam an feuchter Luft statt, trockne Luft wirkt nur sehr schwach darauf ein. Salzsäure löst sie unter Aufbrausen und Entwicklung von Phosphorwasserstoff, verdünnte Salpetersäure zersetzt sie mit Heftigkeit, trockner Wasserstoff wirkt nicht ein. Die Analyse ergab Zahlen, welche nahezu mit der Formel PMg_3 übereinstimmten.

(Chem. Soc. J. 5, 309.)

The Calculus of Chemical Operations; being a Method for the Investigation, by means of Symbols, of the Laws of the Distribution of Weight in Chemical Change. Part. I. On the Construction of Chemical Symbols. By Sir Benjamin Brodie, Bart., F. R. S., Prof. of Chem. in the Univ. of Oxford.

Lond. Phil. Trans. f. 1866. part. II. p. 781—859.

In der vorliegenden umfangreichen Abhandlung, dem ersten der drei Theile seiner Arbeit, stellt sich Verf. die Aufgabe, unsere gegenwärtig gebräuchliche chemische Zeichensprache von Grund aus umzugestalten. Er unternimmt dieses nicht etwa, weil er dieselbe gering achtete; er verwahrt sich vielmehr ausdrücklich gegen die Vermuthung, dass er zu den Verächtern unserer atomistischen Formeln gehöre, und tadelt scharf die wegwerfenden Aeusserungen Berthelot's (Chimie org. fond. s. la synthèse. 1. CXXIII u. 189), indem er treffend bemerkt, wer den grossen fördernden Einfluss der chemischen Zeichen leugne, der könne mit gleichem Rechte behaupten, die Einführung des arabischen statt des römischen Zahlensystemes habe auf die Entwicklung der Algebra keinen Einfluss geübt, und die Methode, den Ort eines Punctes im Raume durch Gleichungen mit mathematischen Zeichen auszudrücken, sei eine müssige Erfindung. Aber indem der Verf. bereitwillig anerkennt, dass die gebräuchlichen chemischen Zeichen, die von Berzelius eingeführten Symbole der Dalton'schen Atome, der Wissenschaft sehr wesentliche Dienste geleistet haben, hält er gleichwohl dafür, dass dieselben gegenwärtig nicht mehr im Stande seien den Bedürfnissen der fortschreitenden Wissenschaft überall Genüge zu leisten. Die von ihm vorgeschlagene Zeichensprache soll diesem Mangel abhelfen.

Die Grundlage für diese Zeichen wird in 12 Definitionen gegeben, die im wesentlichen Umschreibungen und z. Th. nähere Bestimmungen dessen sind, was man sonst als chemisches Mischungsgewicht zu bezeichnen pflegte. Die atomistische Hypothese will Verf. vermeiden. Seine Zeichen bedeuten daher nicht Atome, sondern solche „(chemische) Wirkungen, welche, auf die Raumeinheit (d. i. 1 Liter) ausgeübt, ein Gewicht erzeugen.“ Diese Gewichte erzeugenden Wirkungen (operation performed upon the unit of space, of which the result is „a weight“) werden als chemische Wirkungen definirt, ihre Natur aber nicht näher bezeichnet (Sect. II. [1.]), ausser dadurch, dass den Zeichen für dieselbe eine nur symbolische Bedeutung beigelegt wird.

Diese Zeichen, deren jedes einem bestimmten Gewichte einer bestimmten Substanz entspricht, werden nun nach Art algebraischer Zeichen combinirt, um die chemischen Umsetzungen darzustellen; das Zeichen + bedeutet Verbindung, das Zeichen — Trennung u. s. f. Es wird dann aber auch, wie wir statt $H + O + H : H_2O$ zu setzen pflegen, statt $x + y : xy$ geschrieben, aber auch der neue Brauch eingeführt $\frac{x}{y}$ statt $x - y$ zu schreiben, so dass u. a. die Gleichungen gelten (p. 801 Sect. IV. [1.])

$$xy = x + y \text{ und } \frac{x}{y} = x - y.$$

Im weiteren Verlaufe der Betrachtungen werden aber allmälig die Aus-

drücke xy und $\frac{x}{y}$ als Product und Quotient aufgeführt und demgemäss der Satz aufgestellt (S. 803), die vom Verf. gebrauchten Symbole verhielten sich zu den chemischen Mischungsgewichten, wie sich die Zahlen zu ihren Logarithmen verhalten.

Demgemäss redet Verf. überall dort von Factoren, wo wir bisher gewohnt waren von Bestandtheilen zu sprechen. Das Symbol einer Verbindung z. B., welche wir als aus drei Bestandtheilen zusammengesetzt ansehen, stellt er als Product von drei Factoren dar, von denen jeder dem Mischungsgewichte eines Bestandtheiles in der Art entspricht, dass er die zu dem als Logarithmus betrachteten Mischungsgewichte gehörige Zahl darstellt.

Eine ziemlich lang ausgedehnte Betrachtung über die Werthe 0 und 1, von der Verf.. selbst zugiebt (S. 800), dass sie auch durch noch weiter gehende Erläuterungen schwerlich klarer werden würde, scheint, bewusst oder unbewusst, den Zweck zu haben, die Indices, welche in unseren gewöhnlichen Formeln die Anzahl der Mischungsgewichte bezeichnen, in Exponentialzeichen zu verwandeln; wenigstens ist ein anderer Zweck dieser Betrachtungen aus den vorliegenden Mittheilungen nicht ersichtlich.

Nachdem in den ersten 6 Sectionen die Rechnung, bezüglich deren Einzelheiten wir auf das Original verweisen müssen, im Allgemeinen eingeführt worden, wendet Verf. dieselbe in den drei letzten Sectionen auf die experimentellen Data an.

Er wählt statt der Berzelius'schen grossen lateinischen Buchstaben als Atomzeichen für seine Symbole kleine griechische, aber meist nicht den Anfangsbuchstaben des Namens, sondern absichtlich oft aus der Mitte desselben genommene, z. B. für Sauerstoff ξ, für Arsenik ϱ u. s. f. Die Zeichen werden ziemlich in derselben Weise combinirt, wie es für die gewöhnlichen Atomzeichen Brauch ist. Die numerischen, denselben entsprechenden Werthe sind mit den Formeln in Tabellen zusammengestellt, und zwar in zweierlei Art. Die eine Zahlenreihe giebt das beobachtete oder hypothetisch angenommene Gewicht von einem Liter der betreffenden Substanz im Gaszustande bei 0° und 76 Cm. Druck in Grammen an, die andere Reihe giebt die Dichte, im Gaszustande bezogen, auf die des Wasserstoffgases als Einheit. Diese letzteren Werthe sind gleich dem halben Moleculargewichte in unserer sonst üblichen Betrachtungsweise.

Die diesen Zahlenwerthen beigefügten Formeln sind, abgesehen von den griechischen statt der lateinischen Lettern, in vielen Fällen identisch mit den üblichen Molecularformeln, nur dass das Atomgewicht des Wasserstoffes verdoppelt, also entsprechend dem gestrichenen H von Berzelius erscheint. Die dadurch in allen Verbindungen mit Elementen ungerader Sättigungscapacität nothwendig entstehenden Bruchtheile des Mischungs-(Atom-) Gewichtes werden dadurch ausgeglichen, dass in allen ein- und dreiwerthigen Elementen die zum Ausgleiche erforderliche Quantität Wasserstoff präexistirend angenommen wird. So entsprechen sich z. B. in beiden Bezeichnungsweisen die Ausdrücke:

α . . .	H_2	ξ^2 . . .	O_2
$\alpha\chi$ . . .	HCl	$\alpha\xi$ . . .	H_2O
$\alpha\chi^2$ . .	Cl_2	H^2 . . .	S_2
$\alpha\chi^2\xi$ . .	Cl_2O	αH . .	H_2S
$\alpha^2\chi^3\varkappa$ . .	HCl_3C	$\alpha\gamma$ . . .	H_3N
$\alpha^2\chi^4\varkappa$ . .	Cl_4C	$\alpha\gamma^2$ . .	N_2
$\alpha^2\chi^2\varkappa^2$.	$H_4Cl_2C_2$	$\alpha^2\varphi$ . .	H_3P
$\alpha^3\varkappa^6$ . .	H_6C_6	$\alpha^2\varphi^4$ . .	P_4

Man sieht, dass aus den neuen Formeln der durch die Analyse nachweisbare Gehalt an Wasserstoff nicht unmittelbar entnommen werden kann. Die Formel für das Chloroform z. B. giebt ihn viermal so gross als die Analyse, die für das Chlorelayl um die Hälfte grösser. Chlor, Brom, Jod,

Stickstoff, Phosphor Arsen, u. s. w., ferner die Oxyde und andere Verbindungen dieser Elemente scheinen nach Brodie's Formel Wasserstoff zu enthalten, der analytisch in denselben nicht nachgewiesen ist.

Auf Umwegen lässt sich allerdings auch aus diesen Formeln die Zusammensetzung der Körper ableiten, da, wie Davey sehr richtig gezeigt hat (The Laboratory Nr. 11, June 15, 1867, S. 206), die beiden Arten von Formeln sich nach einem gewissen, ziemlich einfachen Schematismus auf einander zurückführen lassen, ohne dass man genöthigt wäre, auf die Voraussetzungen zurück zu gehen.

Prof. Brodie hat seine Ansichten und Vorschläge ausser der Royal Society (am 3. Mai 1866) auch der Londoner chemischen Gesellschaft (am 6 Juni 1867; vergl. The Laboratory, a. a. O. S. 198) mitgetheilt. In beiden Gesellschaften haben dieselben eine lebhafte Polemik hervorgerufen. Der Widerspruch richtete sich einerseits gegen die Wahl der Einheiten, deren Unzweckmässigkeit und willkürliche Bestimmung besonders Prof. Williamson (in der Roy. Soc. am 20. Juni 1867; s. The Laboratory Nr. 13, June 29, 1867, S. 230) darlegte, andererseits aber und sehr entschieden gegen die erste Voraussetzung, welcher dieser Versuch einer neuen Theorie seine Entstehung verdankt, gegen die Ansicht, dass unsere heutige Atom- und Moleculartheorie nicht im Stande sei den Anforderungen der fortschreitenden Wissenschaft zu genügen. Es ist bezeichnend, dass diese Theorie, deren Grundlagen gleichzeitig und unabhängig von einander Gerhardt aus chemischen und Clausius aus physikalischen Betrachtungen herleitete, jetzt neben dem Chemiker Odling den Physiker Maxwell zum Vertheidiger fand, beide hochverdient um die Entwicklung der Lehre, zu deren Schutze sie auftraten. Wie Odling für die Realität der Atome, so trat Maxwell für die Wirklichkeit der Molekeln in die Schranken. Es ist kaum zu bezweifeln, dass auch in Deutschland Physiker und Chemiker vereint eine Theorie zu vertheidigen bereit sein werden, die zwar schon viele Früchte getragen, unsere Kenntniss der Naturerscheinungen sehr wesentlich gefördert hat, die aber viel mehr noch für die Zukunft erwarten lässt.

Prof. Brodie stellt an die Spitze seiner Abhandlung als Motto einen von Gerhardt im Jahre 1856 ausgesprochenen Satz (Traité de Chimie organique IV. § 2451, S. 566) welcher Verwahrung dagegen einlegt, dass die chemischen Formeln als ein Ausdruck für die Lagerung der Atome betrachtet werden. Aber mag auch der Urheber dieses Satzes in demselben seine Herzensmeinung und nicht etwa nur einen Schachzug der Taktik gesehen haben, gerade seit der Zeit, wo er ihn aussprach, sind mehr denn je zuvor die Chemiker bemüht gewesen, den Zusammenhang der Atome in den Verbindungen zu erforschen. Die Entdeckung der kettenförmigen Aneinanderreihung der Atome war der schöne Erfolg ihrer vereinten Bemühungen. Seit derselben Zeit haben die Physiker unzweifelhaft nachgewiesen, dass über das Wesen der gasförmigen Körper nur die einzige alte, aber lange vergessene Ansicht möglich ist, welche dieselben aus discreten, sehr kleinen, sehr lebhaft bewegten Theilchen, aus Molekeln oder Molekülen bestehen lässt. Die Eigenschaften dieser kleinen Theilchen, die man als *Massentheilchen erster Ordnung* bezeichnen könnte, sind der Forschung zugänglich geworden; wir werden sie, wie Maxwell in jener Sitzung der chemischen Gesellschaft (a. a. O. S. 201) aussprach, eines Tages zu zählen, und ich wage hinzuzufügen, zu messen und zu wägen im Stande sein. Die nächste Aufgabe ist dann, auch die Zahl, Grösse und Masse der *Massentheilchen zweiter Ordnung*, der chemischen Atome nach absolutem Maasse, zu bestimmen. Angesichts solcher Ziele die Waffen zu strecken, hiesse die Umkehr der Wissenschaft befürworten. Fortes fortuna juvat!

Neustadt-Eberswalde, am 11. Juli 1867.

Lothar Meyer.

Ueber eine Methode zur Dampfdichte-Bestimmung.

Von W. M. Watts.

(Laboratory, June 29, 1867, 225.)

Die vom Verf. vorgeschlagene Methode beruht auf demselben Princip, wie die von Gay-Lussac, aber sie gestattet Bestimmungen mit grosser Genauigkeit selbst noch bei 300° auszuführen. Die graduirte Röhre von Gay-Lussac wird durch eine Kugel von 150—200 Cc. Inhalt (Fig. 1) ersetzt, in deren Hals ein aus einer Glasröhre verfertigter eingeriebener Stopfen (Fig. 1, *a*) sich befindet. Die Röhre reicht bis an den Boden der Kugel, ragt etwa 40 Millim. hoch über den Hals hervor und ist an ihrem oberen Ende umgebogen. Die Kugel wird mit Hülfe des Halters (Fig. 2) in ein Oel- oder Paraffinbad eingetaucht. Sie liegt auf dem Ring *b* und der Stopfen wird durch den Arm *d*, der durch die Schraube *f* höher oder niedriger gestellt werden kann, fest in dem Hals der Kugel gehalten. Die Substanz, deren Dampfdichte bestimmt werden soll, wird auf gewöhnliche Weise abgewogen, die Kugel bis zu einer Marke am Hals mit trocknem Quecksilber gefüllt und die kleine Substanzröhre mit dem Stopfen in das Quecksilber hinabgedrückt. Der ganze Apparat wird dann in das Bad eingetaucht, dessen Temperatur bestimmt wird. Sobald die Substanz in Dampf verwandelt ist, muss das Quecksilber aus der Röhre *a* austreten. Es wird gesammelt und gewogen. — Mehrere Constanten wurden ein- für allemal für jede Kugel bestimmt, nämlich 1. der Inhalt derselben durch Wägen des Quecksilbers, welches sie und der Stopfen bei einer bestimmten Temperatur fasste, 2. das Gewicht des Quecksilbers, welches bei gewöhnlicher Temperatur die Kugel bis an die Marke im Hals füllte. Sind diese Constanten bekannt, so kann aus dem Gewicht des ausgetretenen Quecksilbers das Volumen des Dampfes berechnet werden. Dieses wird gemessen unter einem Druck, der um die Quecksilbersäule in der herausragenden Röhre grösser als der Atmosphärendruck ist. Um die nöthige Cor-

Fig. 1.

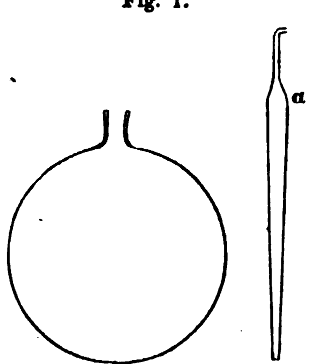
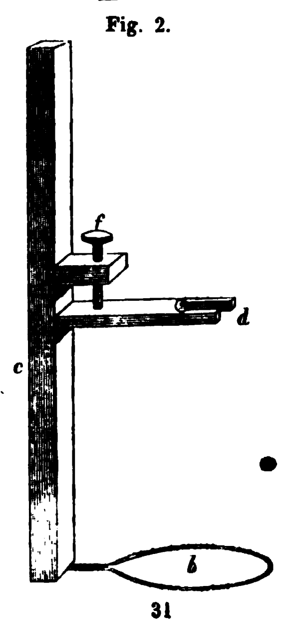


Fig. 2.



rection zu bestimmen, werden successive bestimmte Gewichte von Quecksilber in die Kugel gebracht und der Abstand der Quecksilberoberfläche von dem Ende der Röhre in jedem Falle durch directes Messen bestimmt. So erhält man Zahlen zur Aufstellung einer Tabelle, welche die Correction für verschiedene Gewichte des in der Kugel zurückbleibenden Quecksilbers angiebt. Ist dieses ein- für allemal bestimmt, so braucht man bei der Dampfdichtebestimmung nur noch das Gewicht der angewandten Substanz, das Gewicht des ausgetriebenen Quecksilbers und den Barometerstand zu kennen. Es sei w das Gewicht der Substanz, T die corrigirte Temperatur, H der Barometerstand und W' das Gewicht des aufgefangenen Quecksilbers. Es sei ferner V das Volumen der Kugel bei 0° und W das Gewicht des Quecksilbers, welches die Kugel bis zur Marke im Hals füllt. Die Kugel enthält dann zur Zeit der Beobachtung ein Gewicht Quecksilber = W—W', für welches aus der Tabelle zur Druckcorrection die entsprechende Höhe h abgelesen wird. Wenn ferner h' die Tension des Quecksilberdampfes bei der Temperatur T ist, so erhält man die gesuchte Dampfdichte nach folgender Formel

$$D = \frac{760\,(1+T\times 0{,}00367)\,w}{\left\{V(1+T\times 0{,}000025)-\frac{W-W'}{13{,}59}(1+T\times 0{,}00018)\right\}\times\left(H+\frac{h}{1+T\times 0{,}00018}-h'\right)^{1)}\times 0{,}0012932^{2)}}$$

Die folgenden Zahlen wurden bei einer Dampfdichtebestimmung von Wasser erhalten: w = 0,0657 Grm., T = 251°, H = 763 Mm. W' = 1949 Grm.; ferner V = 177,3 Cc., W = 2390 Grm. h = 137 Mm., h' = 77,8 Mm. Werden diese Werthe in die obige Formel gesetzt, so ergiebt sich D = 0,6293. — Für gewöhnliche Zwecke kann die Rechnung bedeutend abgekürzt werden, da die Correctionen für die Ausdehnung des Glases und der Quecksilbersäule, die sehr gering und einander entgegengesetzt sind, vernachlässigt werden können. Man verfährt dann so: das Gewicht des in der Kugel zurückgebliebenen Quecksilbers beträgt in dem obigen Beispiel 2390 — 1949 = 441 Grm. Das Volumen dieses würde bei 0° = 32,5 Cc. und bei 251° = 33,9 Cc. sein. Das Volumen des Dampfes ist demnach 177,3 — 33,9 = 143,4 Cc. bei 251° und einem Druck von 763 + 137 — 77,8 = 822,2 Mm. Das Gewicht eines gleichen Volumen Luft würde $= \frac{143{,}4 \times 822{,}2}{760 \times (1 \times 251 \times 0{,}00367)} \times 0{,}0012932 = 0{,}10443$ Grm. sein. Die Dampfdichte ist danach $D = \frac{0{,}0657}{0{,}1044} = 0{,}6291$.

Es ist erforderlich, dass die Temperatur des Oelbades, bevor man abliest, einige Minuten constant ist oder doch nur sehr langsam steigt. Man kann, wie leicht einzusehen, auf diese Weise eine Reihe von Bestimmungen mit derselben Substanz bei verschiedenen Temperaturen nach einander machen. — Die beste Weise, um das Queck-

1) Die Zahl bei ²) gehört an die Stelle von ¹).

silber aufzufangen ist die, dass man es in ein Becherglas laufen lässt vermittelst einer weiten an einem Ende spitz ausgezogenen Glasröhre, welche mit einer Klammer so gehalten wird, dass das weite Ende die Ausflussöffnung der herausragenden Röhre umgiebt. Die Substanz wird besser in einer offenen, als in einer verschlossenen Röhre abgewogen und in die Kugel gebracht. Wenn die Röhre nur gross genug und von ihrem offenen Ende in eine Capillarröhre ausgezogen ist, braucht man selbst bei leicht flüchtigen Substanzen keinen Verlust zu fürchten. — Der Verf. macht zum Schluss noch darauf aufmerksam, dass die Dampfdichtebestimmung ein sehr geeignetes Mittel ist, um in einem Gemisch zweier Körper wie z. B. Essigsäure und Wasser, Amylen und Amyläther die Quantität beider Verbindungen zu bestimmen.

Ueber die Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze.

Von H. Hlasiwetz.

(Akad. z. Wien. 1867.)

Der Verf. betrachtet zunächst folgende Umsetzungen:

	Zerfällt in		
Galläpfelgerbsäure	Zucker	und	Gallussäure
Granatgerbsäure	„	„	Ellagsäure
Kaffeegerbsäure	„	„	Kaffeesäure
Chinagerbsäure	„	„	Chinaroth
Chinovagerbsäure	„	„	Chinovaroth
Filixgerbsäure	„	„	Filixroth
Ratanhiagerbsäure	„	„	Ratanhiaroth
Quercitrin	„	„	Quercetin
Rutin	„	„	Quercetin

	Giebt mit Kalihydrat oxydirt		
Gallussäure	Pyrogallussäure	und	Kohlensäure
Ellagsäure	Gallussäure	„	?
Kaffeesäure	Protocatechusäure	„	Essigsäure
Chinaroth	Protocatechusäure	„	Essigsäure
Chinovaroth	Protocatechusäure	„	Essigsäure
Filixroth	Protocatechusäure	„	Phloroglucin
Ratanhiaroth	Protocatechusäure	„	Phloroglucin
Quercetin	Protocatechusäure	„	Phloroglucin
Maclurin	Protocatechusäure	„	Phloroglucin
Luteolin	Protocatechusäure	„	Phloroglucin
Scoparin	Protocatechusäure	„	Phloroglucin
Catechin	Protocatechusäure	„	Phloroglucin
Kastanienroth [1])	Protocatechusäure	„	Phloroglucin

Geht man auf die Constitution dieser Gerbsäuren näher ein, so fragt es sich, ob sie auch wirkliche Glucoside sind, weil sie Zucker

---

1) Rochleder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1866. 54. Im Auszug. Diese Zeitschr N. F. 3, 83.

bei der Zersetzung liefern wie diese. Die Thatsache dieser Zuckerbildung allein scheint nicht ausreichend, um diese Frage bestimmt zu bejahen. Nichts beweist, dass der Zucker in ihnen schon gebildet oder so vorbereitet war, wie in den echten Glucosiden. Diese letzteren sind fast sämmtlich krystallisirt, wie der aus ihnen abscheidbare Zucker; die Gerbsäuren sind alle amorph. Der aus den Gerbsäuren abscheidbare Zucker schien zwar in den meisten Fällen wesentlich Traubenzucker zu sein, allein seiner vollkommenen Reinheit konnte man nicht immer vergewissert sein. Die Gerbsäuren spalten sich nicht alle so schnell wie die echten Glucoside. Es gehört bei einigen andauerndes Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien dazu, und diese Behandlungsweisen können auf den Bestand des Zuckers unmöglich ohne alle Wirkung sein. Es wird sich ein Theil desselben in jene, als Glucinsäure, Apoglucinsäure u. s. w. beschriebenen Verbindungen verwandeln, deren Diagnose und Trennung bis jetzt noch so schwer ist.

Vielleicht lässt es sich in der Folge genauer beweisen, dass parallel den eigentlichen Glucosiden, die Zuckerderivate sind, es Verbindungen giebt, die vom Dextrin und den Gummiarten abstammen. Voraussichtlich würden diese amorph sein, müssten aber bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien gleichfalls Zucker geben. Der Verf. vermuthet, dass die Gerbsäuren solche Verbindungen sind. Auf analytischem Wege würde freilich der Beweis für diese Vermuthung nicht beizubringen sein, da bei der veränderlichen Natur dieser Kohlehydrate auf die Trennung auch gleich die Umwandlung folgen würde, allein vielleicht findet man noch eine synthetische Methode, Zucker und Dextrinverbindungen mit organischen Säuren u. s. w. herzustellen. Auch könnten manche dieser Verbindungen Derivate des Mannits sein, der sich so häufig neben Traubenzucker findet, und es liessen sich dann etwa folgende nähere Gruppen unterscheiden:

I. *Glucoside.* Geben bei der Spaltung Glucose. Die Spaltung bewirken verdünnte Mineralsäuren (auch Fermente).

a. Die Glucose und das zweite Spaltungsproduct treten zu je einem Molecül aus. Arbutin, Helicin, Ruberythrin, Salicin . . . .

b. Es wird mehr als ein Molecül Glucose abgespalten. Daphnin, Aesculin, Jalappin, Scammonin, Helleborin, Turpetin . . . .

c. Es wird ein Molecül Glucose, daneben zwei Molecüle anderer Verbindungen, abgespalten. Populin, Benzohelicin, Gratiolin (?), Bryonin (?), Ononin [1] . . . . .

II. *Phloroglucide.* Die durch Spaltung entstehende Zuckerart ist Phloroglucin. Die Spaltung bewirken ätzende Alkalien und concentrirte Mineralsäuren. Phloretin, Quercetin, Maclurin, Luteolin, Catechin, Filixsäure . . . .

---

1) Das Ononin zerfällt mit schwachen Alkalien in Onospin und Ameisensäure, das Onospin mit Säuren in Ononetin und Zucker. Das Ononetin ist, wie der Verf. durch spätere Versuche weiss, noch einer Zersetzung in eine krystallinische Säure und eine aromatische Verbindung fähig.

III. *Phloroglucoside.* Geben zwei verschiedene Zuckerarten: Glucose und Phloroglucin. Die Glucose ist durch verdünnte Mineralsäuren abtrennbar, das dann erhaltene resultirende Phloroglucid zersetzt sich durch Alkalien. Phloridzin, Quercitrin, Robinin, Rutin . . . .

IV. *Gummide.* Liefern als Umwandlungsproduct Glucose. Gerbsäuen (?), Carminsäure (?).

V. *Mannide.* Die durch Spaltung erhaltene Zuckerart ist ein Abkömmling des Mannits. Chinovin, Keffeegerbsäure (?).

VI. *Stickstoffhaltige Glucoside.* Amygdalin, Solanin, Indican, Chitin.

Phloroglucin. Leitet man mit Würtz das Phloroglucin von einem dreiatomigen Radical ab, so ist seine Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$. Behandelt man es mit Wasserstoffsäuren (HCl,HF) in der Hitze[1]), so entsteht daraus ein wasserärmeres Product, welches zu ihm in dem Verhältniss steht, wie der Diglycerinalkohol Lourenço's zum Glycerin.

$$\underset{\text{Glycerin}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3} \quad \underset{\text{Diglycerinalkohol}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\\H_4\end{matrix}\right\}O_5} \quad \underset{\text{Phloroglucin}}{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3} \quad \underset{\text{Diphloroglucin}}{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\C_6H_3\\H_4\end{matrix}\right\}O_5}$$

Das Phloroglucin giebt ein Bromid $\left.\begin{matrix}C_6Br_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, dann Substitutionsproducte mit Säureradicalen (Acetyl, Benzoyl, Butyryl), es findet sich in der Form der Filixsäure als zusammengesetzter Aether, es liefert endlich ein Amid (Ann. Chem. 119, 203), welches dem Glyceramin entspricht.

$$\underset{\text{Glyceramin}}{\left.\begin{matrix}H_2\\C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O_2\end{matrix}} \quad \underset{\text{Phloramin}}{\left.\begin{matrix}H_2\\C_6H_3\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O_2\end{matrix}}$$

In nächster Beziehung zum Phloroglucin steht das *Morin.* Das Morin geht ohne Bildung eines zweiten Productes in Phloroglucin über, wenn man es mit nascirendem Wasserstoff behandelt oder mit Kalihydrat erhitzt. Es ergab die Formel $C_{12}H_{10}O_6$, der auch einige Verbindungen mit K, Na, Ca, Ba und Pb entsprechen. Stark erhitzt verliert es Wasser und wird zu $C_{12}H_8O_5$. Das Diphloroglucin $C_{12}H_{10}O_5$ und das Morinhydrat $C_{12}H_{10}O_6$ unterscheidet sich also nur um den Betrag von O, welchen das Morin mehr enthält. Man kann es als ein Hydroxylsubstitutionsproduct des Diphloroglucins betrachten, und es dürfte am ehesten aus diesem künstlich zu gewinnen sein.

$$\underset{\text{Diphloroglucin}}{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\C_6H_3\\H_4\end{matrix}\right\}O_5} \quad \underset{\text{Morinhydrat}}{\left.\begin{matrix}C_6H_2.HO\\C_6H_3\\H_4\end{matrix}\right\}O_5} \quad \underset{\text{Morinanhydrid}}{\left.\begin{matrix}C_6H_2.HO\\C_6H_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_3}$$

An das Morin schliesst sich das *Paradatiscetin* $C_{15}H_{10}O_6$ an.

---

1) Sitzungsber. d. Wiener Akad. 52, 84; diese Zeitschr. N. F. 1, 613.

Dieser Körper ist ein Zersetzungsproduct des Quercetins [1]), und bildet sich bei der Behandlung desselben mit Kalihydrat, wenn man dieses nicht zu lange darauf einwirken lässt. Es scheidet sich in der Regel sofort nach dem Absättigen der alkalischen Masse beim Auskühlen in gelblichgrauen Flocken aus, und bildet gereinigt gelbliche glänzende Nadeln, die sehr schnell anschiessen. Es giebt schön krystallisirte Verbindungen mit Ba, Sr und Ca.

Es giebt als einziges Zersetzungsproduct beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin. Wenn man seine Formel verdoppelt ($C_{30}H_{20}O_{12}$), so lässt es sich betrachten, aus Morin und Phloroglucin entstanden, als *Dimorinphloroglucin.* $\underset{\text{Morin}}{2C_{12}H_8O_5} + \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_6O_3} - H_2O = \underset{\text{Paradatiscetin}}{C_{30}H_{20}O_{12}}$

Seine nähere Formel ergäbe sich dann zu $\left.\begin{matrix}2C_6H_2.HO\\3C_6H_3\\H_5\end{matrix}\right\}O_{10}$

Das *Quercetin* wurde von Pfaundler und dem Verf. als eine Morinverbindung betrachtet. Sie hatten durch die Einwirkung des Kalis auf dasselbe neben dem Paradatiscetin noch zwei Producte abgespalten. Das eine, $C_{15}H_{10}O_7$, nannten sie *Quercetinsäure*, das andere $C_8H_6O_5$ *Quercimerinsäure.*

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Quercetinsäure}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Morin}}{C_{12}H_{10}O_6} = \underset{\text{Quercetin}}{C_{27}H_{18}O_{12}} + H_2O$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Quercetinsäure}}{C_{15}H_{10}O_7} + H_2O + O = \underset{\text{Quercimerinsäure}}{C_8H_6O_5} + \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_7H_6O_4}$$

$$\text{III.}\quad \underset{\text{Quercimerinsäure}}{C_8H_6O_5} + O = \underset{\text{Protocatechusäure.}}{C_7H_6O_4} + CO_2$$

Für eine Erklärung der Constitution dieser Verbindungen macht der Verf. zwei Voraussetzungen. Nach den letzten Mittheilungen von Dr. Barth ist die Protocatechusäure dreibasisch und leitet sich von dem Radical C_7H_3O ab. Diesem Radical würde ein drei-atomiges Alkoholradical entsprechen. Es wäre C_7H_5, und C_7H_3O würde sich davon ableiten wie das Radical der Glycerinsäure von dem des Glycerins. Es sei ferner angenommen, die Quercimerinsäure enthalte das Radical $C_7H_3O \frown CO^{(III)}$, so wäre ihre Formel $C_7H_3O . CO . (O_3H_3)$ = Carboxyprotocatechusäure, und ihre Umwandlung in Protocatechusäure auszudrücken durch:

$$\underset{\text{Quercimerinsäure}}{C_7H_3O . CO(O_3H_3)} + O = \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_7H_3O(O_3H_3)} + CO_2$$

Die *Quercetinsäure* erhielte die Formel $\left.\begin{matrix}C_7H_3O . CO\\C_7H_5\\H . HO\end{matrix}\right\}O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_7H_3O\\C_7H_5\\CO\\H_3\end{matrix}\right\}O_5$

Sie geht bei längerer Einwirkung des Kalis gänzlich in Protocatechusäure über. $\left.\begin{matrix}C_7H_3O\\C_7H_5\\CO\\H_3\end{matrix}\right\}O_5 + H_2O + O_2 = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_7H_3O\\H_3\end{matrix}\right\}O_3\\\left.\begin{matrix}C_7H_3O\\H_3\end{matrix}\right\}O_3\end{matrix} + CO_2.$

1) Von Kraut (Gmelin's Handb. 5, 1397) als Alphaquercetin beschrieben. Vergl. auch Annalen der Ch. 112, 114.

Natriumamalgam giebt mit Quercetin neben Phloroglucin zwei Producte, die durch Aether ausgezogen und von Phloroglucin durch Bleizucker getrennt werden können. Sie befinden sich in dem entstehenden Niederschlag und wurden aus diesem durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Das eine ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt leicht; das zweite bleibt in den Laugen und krystallisirt erst nach längerer Zeit. Für die erste Verbindung *A* wurde die Formel $C_{13}H_{12}O_5$ als die wahrscheinlichste bezeichnet. Für die zweite *B* ergab sich $C_7H_8O_3$. Die erste giebt mit Kali geschmolzen wieder Protocatechusäure und Phloroglucin. $\underset{A}{C_{13}H_{12}O_5} + O_2 = \underset{\text{Protocatechus.}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6O_3}$ Sie giebt ferner bei weiterer Behandlung mit alkalischen Laugen in der Hitze die Verbindung B ($C_7H_8O_3$) neben neuen Mengen Phloroglucin. $\underset{A}{C_{13}H_{12}O_5} + H_2O = \underset{B}{C_7H_8O_3} + \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6O_3}$ Offenbar wirkt hierbei blos das Alkali und der Wasserstoff verhindert nur, dass sich das in alkalischer Lösung für den Sauerstoff sehr empfindliche Product $C_7H_8O_3$ oxydirt. Das $C_7H_8O_3$ oxydirt sich mit Kali leicht zu Protocatechusäure. Man hätte dann $\underset{\text{Verbindung B}}{C_7H_5(O_3H_3)}$ $\underset{\text{Protocatechusäure}}{C_7H_3O(O_3H_3)}$ und was den Körper A = $C_{13}H_{12}O_5$ betrifft, so gestaltet sich unter dieser Voraussetzung seine Formel zu der eines Abkömmlings des Diphloroglucins, worin C_6H_3 durch C_7H_5 ersetzt ist. $\underset{\text{Diphloroglucin}}{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\C_6H_3\\H_4\end{matrix}\right\}O_5}$ $\underset{\text{Verbindung A.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\C_7H_5\\H_4\end{matrix}\right\}O_5}$

Man bemerkt, dass die Verbindung $C_{13}H_{12}O_5$ bei der Oxydation mit Kali dieselben Producte liefert wie das Maclurin (Moringerbsäure) und das

Catechin. Dies erhält vom Verfasser folgende Formel:

$$\underset{\text{Verbindung A}}{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\C_7H_5\\H_4\end{matrix}\right\}O_5} \qquad \underset{\text{Catechin.}}{\left.\begin{matrix}2C_6H_3\\C_7H_5\\H_7\end{matrix}\right\}O_8}$$

Einige Versuche von A. Grabowski haben gezeigt, dass man aus Catechin durch blosses Kochen mit Kalilauge Phloroglucin gewinnen kann. Der zweite hierbei auftretende Bestandtheil ist jedoch so veränderlich und schwierig krystallisirbar, dass er noch nicht rein erhalten werden konnte.

Das Bombay Catechu enthält auch etwas *Quercetin.*

Maclurin (Ann. Chem. 77, 355). $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\C_7H_3O\\H_4\end{matrix}\right\}O_5$ Diese Formel mit der des Körpers A aus Quercetin verglichen macht die Entstehung derselben Zersetzungsproducte beider leicht erklärlich. $\underset{\text{Maclurin}}{C_{13}H_{10}O_6} + H_2O = \underset{\text{Protocatechus.}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6O_3}$ Lässt man auf Maclurin Wasserstoff einwirken, so erhält man, je nachdem man hiezu Zink und Schwefelsäure oder

Natriumamalgam benützt, verschiedene Producte. Das Phloroglucin wird in beiden Fällen abgetrennt. Im ersteren entsteht daneben ein farbloses krystallisirtes *Machromin* $C_{14}H_{10}O_5$, im zweiten eine nicht krystallisirt zu erhaltende Substanz $C_{14}H_{12}O_5$. Das Phloroglucin scheint bei der Bildung dieser Verbindungen nicht betheiligt zu sein und demnach wäre der Vorgang:

$$\underset{\text{Maclurin}}{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_3\\C_7H_3O\\H_4\end{matrix}\right\}O_5\right)} + H_4 = \underset{\text{Phloroglucin}}{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3\right)} + \underset{\text{Machromin}}{\left.\begin{matrix}C_7H_3\\C_7H_3\\H_4\end{matrix}\right\}O_5} + H_2O.$$

Luteolin. Die letzte Untersuchung Rochleder's weist nach, dass das Luteolin sich beim Erhitzen mit Kalihydrat ganz so verhält wie das Maclurin: Es zerfällt in Protocatechusäure und Phloroglucin (Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1866. Juniheft). Darnach lässt es sich betrachten als eine, durch Condensation von Maclurin und Protocatechusäure entstandene Verbindung $\underset{\text{Maclurin}}{C_{13}H_{10}O_6} + \underset{\text{Protocatechus.}}{C_7H_6O_4} - H_2O = \underset{\text{Luteolin}}{C_{20}H_{14}O_9}$
Man hat somit:

$$\underset{\text{Phloroglucin}}{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3} \quad \underset{\text{Diphlorogluc.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\C_6H_3\\H_4\end{matrix}\right\}O_5} \quad \underset{\text{Morinanhydrid}}{\left.\begin{matrix}C_6H_2.HO\\C_6H_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_4} \quad \underset{\text{Morinhydrat}}{\left.\begin{matrix}C_6H_2.HO\\C_6H_3\\H_4\end{matrix}\right\}O_5} \quad \underset{\text{Paradatiscetin}}{\left.\begin{matrix}2C_6H_2.HO\\3C_6H_3\\H_5\end{matrix}\right\}O_{10}}$$

$$\underset{\text{Körper B aus Quercetin mit NaHg}}{\left.\begin{matrix}C_7H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3} \quad \underset{?}{\left.\begin{matrix}C_7H_5\\C_7H_5\\H_1\end{matrix}\right\}O_5} \quad \underset{\text{Prod. A aus Quercetin mit NaHg}}{\left.\begin{matrix}C_7H_5\\C_6H_3\\H_4\end{matrix}\right\}O_5} \quad \underset{\text{Catechin}}{\left.\begin{matrix}C_7H_5\\2C_6H_3\\H_7\end{matrix}\right\}O_8} \quad \underset{\text{Machromin}}{\left.\begin{matrix}C_7H_3\\C_7H_3\\H_1\end{matrix}\right\}O_5} \quad \underset{\text{Prod. aus Maclurin mit NaHg (?)}}{\left.\begin{matrix}C_7H_5\\C_7H_3\\H_5\end{matrix}\right\}O_3}$$

$$\underset{\text{Protocatechus.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_3O\\H_3\end{matrix}\right\}O_3} \quad \underset{\text{Maclurin}}{\left.\begin{matrix}C_7H_3O\\C_6H_3\\H_4\end{matrix}\right\}O_5} \quad \underset{\text{Luteolin}}{\left.\begin{matrix}2C_7H_3O\\C_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6}$$

$$\underset{\text{Quercimerinsäure}}{\left.\begin{matrix}C_7H_3O - CO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3} \quad \underset{\text{Quercetinsäure}}{\left.\begin{matrix}C_7H_3O\\C_7H_5\\CO\\H_2\end{matrix}\right\}O_5} \quad \underset{\text{Quercetin.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_3O\\C_7H_5\\CO\\2C_6H_3\\H_1\end{matrix}\right\}O_{10}}$$

Phlobaphene. Die Rinde und Borke der Bäume und Sträucher enthält eine braunrothe amorphe Substanz, die Ursache der Farbe und eines Theils der Beschaffenheit jener Pflanzentheile, welche in verdünnten Alkalien löslich und dadurch ausziehbar ist. Säuren schlagen sie aus solcher Lösung in braunrothen Flocken nieder, so wie sie auch durch Wasser aus einer alkoholischen Lösung fällbar ist. Stählin und Hofstetter, die sich mit diesem Stoffe zuerst beschäftigt haben, nannten ihn *Phlobaphen.* Ihre Zersetzungsproducte zeigen, dass die Phlobaphene desselben Ursprungs wie die braunen amorphen, aus manchen Gerbsäuren darstellbaren Producte, und Chinaroth und Chinaphlobaphen z. B. sind, wenn auch nicht identische, so doch Producte eines und desselben Bildungsprocesses in der Pflanze.

Man überzeugt sich leicht durch den Versuch, dass das Chinaphlobaphen durch schmelzendes Aetzkali zu Protocatechusäure oxydirt wird, wie das Chinaroth.

Fast dieselbe Zusammensetzung wie das Chinaphlobaphen hat nach Stählin und Hofstetter's Analyse das Phlobaphen aus *Pinus silvestris.* Der Verf. hat diese Verbindung durch Ausziehen der Rinde mit verdünntem Ammoniak, Fällen des Auszugs mit Salzsäure und sorgfältiges Auswaschen dargestellt, und es in der gewöhnlichen Weise mit Aetzkali so lange geschmolzen, bis Proben der Schmelze in Wasser gelöst beim Neutralisiren nur wenig Ausscheidung mehr gaben. Nach dem Auflösen des Ganzen, Absättigen, Filtriren und Ausziehen mit Aether gewann er eine ansehnlicbe Menge Protocatechusäure. Phloroglucin war nicht gebildet worden. Die Phlobaphene der Farnwurzel, der Ratanhia, der Kastanien, geben aber auch noch diesen Körper bei der Oxydation, und sonach kann man schon zwei Gruppen solcher Substanzen unterscheiden, und sie gewissen Verbindungen an die Seite stellen, die sich ebenso verhalten.

Protocatechusäure liefernde Verbindungen.	Protocatechusäure u. Phloroglucin liefernde Verbindungen.
Chinasäure	Maclurin
Piperinsäure	Luteolin
Kaffeesäure	Catechin
Ferulasäure	Quercetin
Eugensäure	Scoparin
Guajakharzsäure	

Protocatechusäure liefernde Phlobaphene.	Protocatechusäure und Phloroglucin liefernde Phlobaphene.
Chinaroth	Filixroth
Chinovaroth	Ratanhiaroth
Fichtenroth	Kastanienroth

Wird Maclurin in einer Schale mit Schwefelsäurehydrat unter stetem Umrühren allmälig bis auf 190° erhitzt, so beginnt bei 160—170 die Bildung einer amorphen braunrothen Substanz, die sich ausscheidet, wenn man einen Tropfen der sauren Flüssigkeit in Wasser fallen lässt. Als hierbei das Wasser nicht mehr stark gelb gefärbt wurde, wurde das Erhitzen unterbrochen, und der dunkelbraune Inhalt der Schale in eine grössere Wassermenge gegossen. Das auf einem Filter gesammelte Rohproduct wurde in warmem Wasser vertheilt, durch etwas Ammoniak gelöst, sehnell filtrirt, der Filtrat mit Salzsäure gefällt und durch Decantiren mit grossen Wassermengen ausgewaschen. Die Zusammensetzung dieses braunen Products, welches von zwei Bereitungen, wobei einmal die Einwirkung der Säure etwas länger, das andere Mal kürzer gedauert hatte, analysirt wurde, zeigte, dass es aus einer Oxydation des Maclurins hervorgegangen ist. Man fand (bei 130° getr.) C = 54.3 u. 54.4 %, H = 2.4 u. 2.5 %, woraus sich mit Zugrundelegung der Maclurinformel noch am nächsten der Ausdruck $C_{26}H_{14}O_{15}$ (berechn. C55.1; H2.5) ergiebt.

$$\underset{\text{Maclurin}}{2(C_{13}H_{10}O_6)} - 6H + 3O = C_{26}H_{14}O_{15}$$

Allein die Behandlung mit schmelzendem Kali erzeugt aus diesem Körper weder Phloroglucin noch Protocatechusäure mehr; man erhält nur ganz kleine Mengen theilweise amorpher durch Aether ausziehbarer Producte, die noch nicht weiter untersucht werden konnten. Modificirt man die Wirkung der Schwefelsäure auf das Maclurin so, dass man, wie Wagner that, die Substanzen nur zusammenreibt und stehen lässt, so entsteht nach ihm (Annal. Chem. 80, 318) ein rother amorpher Körper, die *Rufimorinsäure*. Diese gab ihm bei der Analyse C54.4 H4.5. Die Rufimorinsäure wird wahrscheinlich noch Phloroglucin und Protocatechusäure liefern, und sie würde sich dann der zweiten Gruppe von Phlobaphene anschliessen. Die Reihe der zusammengehörigen Verbindungen ist dann:

$\Theta_{26}H_{24}\Theta_{12}$ Kastaniengerbstoff[1])	$\Theta_{26}H_{22}\Theta_{11}$ Kastanienroth
$\Theta_{26}H_{22}\Theta_{13}$ Oxydationsprod. desselb. mit Chromsäure	$\Theta_{26}H_{22}\Theta_{11}$ (?) Ratanhiaroth
$\Theta_{26}H_{24}\Theta_{12}$ Oxydationsprod. desselben mit Kalilauge	$\Theta_{26}H_{18}\Theta_{12}$ (?) Filixroth.

Innsbruck, im April 1867.

Ueber die quantitative Bestimmung des Sarkins und Xanthins im Muskelfleisch.

Von C. Neubauer.

(Zeitschr. analyt. Chem. 6, 33.)

Nach den Untersuchungen von Strecker giebt eine ammoniakalische Lösung von Sarkin mit einer ebenfalls ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber einen amorphen Niederschlag von der Formel $C_{10}H_4N_4O_2 + 2AgO$ und unter denselben Verhältnissen giebt Xanthin einen ähnlichen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{10}H_4N_4O_4 + 2AgO$. Beide Niederschläge sind in Ammoniak unlöslich, so dass man beide Körper aus ammoniakalischer Lösung durch salpetersaures Silber leicht fällen kann. Der Sarkinniederschlag löst sich ohne Zersetzung in kochender Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,1 auf, beim Erkalten aber scheidet sich das Sarkin sofort aus der Lösung wieder ab in Form von weissen Nadeln, welche die Zusammensetzung haben $C_{10}H_4N_4O_2 + AgO.NO_5$. Dieser Niederschlag lässt sich auf einem Filter mit Wasser rasch so vollständig auswaschen, dass das Filtrat kein Silber mehr enthält. Das Xanthinsilberoxyd löst sich auch in der Salpetersäure auf, aus der Lösung scheidet sich aber die Xanthinverbindung sehr langsam ab und der krystallinische Niederschlag wird von Wasser zersetzt. — Diese Verhältnisse benutzt der Verf. zur Trennung von Sarkin und Xanthin. Sein Material stellte er sich theils aus Ochsenfleisch, theils aus Fleischextract dar. Nach

1) Rochleder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1866. Nov. Diese Zeitschr. N. F. 3, 76. Der Kastaniengerbstoff hat eine Formel, die zufällig (?) die eines Hydro-Maclurins ist: $2(\Theta_{13}H_{1q}\Theta_6) + 4H$.

der Abscheidung des Kreatins von diesen Stoffen fällte er Sarkin und Xanthin aus ammoniakalischer Lösung durch salpetersaures Silber, löste den Niederschlag in reiner Salpetersäure, wusch den beim Erkalten der Lösung sich bildenden Niederschlag mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction und krystallisirte das salpetersaure Sarkin-Silberoxyd wiederholt aus Salpetersäure um. Aus den salpetersauren Mutterlaugen wurde durch Ammoniak das Xanthin-Silberoxyd gefällt. — Zunächst überzeugte sich Neubaur durch directe Versuche, dass das salpetersaure Sarkin-Silberoxyd aus der heissen salpetersauren Lösung beim Erkalten wieder vollständig sich abscheidet, wenn überschüssiges Silberoxyd in Lösung ist. Beim Auflösen des Sarkin-Silberoxyds ($C_{10}H_4N_4O_2 + 2AgO$) ist ein solcher Ueberschuss immer vorhanden (das salpetersaure Salz ist ja $C_{10}H_4N_4O_2 + AgO . NO_5$). — Ferner stellte d. Verf. durch Anwendung von reinem Sarkin fest, dass sich dasselbe quantitativ genau als salpetersaures Sarkin-Silberoxyd fällen lässt. Salpetersaures Sarkin-Silberoxyd befreite er durch längere Behandlung mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber von Salpetersäure, suspendirte dann das Sarkin-Silberoxyd in heissem Wasser und fällte durch Schwefelwasserstoff das Silber aus. Die davon ablaufende Flüssigkeit gab beim Erkalten Krusten von Sarkin. Abgewogene Mengen desselben wurden dann unter Zusatz von Ammon in Wasser gelöst, als Sarkin-Silberoxyd gefällt, in heisser Salpetersäure gelöst und das nachher sich abscheidende salpetersaure Sarkin-Silberoxyd gewogen. Der Niederschlag enthält 44,45 Proc. Sarkin. Der Verf. bekam so 97,9; 98,9; 98,5 % des angewandten Sarkins wieder. — Zur quantitativen Bestimmung des Sarkins im Fleisch verfährt der Verf. folgendermassen: Aus 250—500 Grm. fein zerhacktem Fleisch stellt man sich einen wässerigen Auszug dar nach der bei seiner Kreatinbestimmung vom Verf. angegebenen Methode (Zeitschr. analyt. Chem. 2, 26). Die Lösung fällt man vorsichtig, unter Vermeidung eines Ueberschusses von dem Fällungsmittel, durch Bleiessig. Die sogleich abfiltrirte Flüssigkeit wird durch einige Blasen Schwefelwasserstoff von Blei befreit und dann bis auf 5—10 Cc. vorsichtig abgedampft. Das Kreatin wird nach der bekannten Methode aus diesem Rückstand quantitativ entfernt, die vom Kreatin abfiltrirte Mutterlauge aber wird mit dem zum Waschen des Kreatins benutzten Alkohol gemischt und auf dem Wasserbade zur Entfernung des Alkohols abgedampft. Der darauf zu 100—150 Cc. verdünnte Rückstand wird mit Ammoniak versetzt und dann durch salpetersaures Silber Sarkin und Xanthin gefällt, der Niederschlag mit Ammoniak gewaschen und auf einem Filter gesammelt. Von dem durchstossenen Filter spült man ihn mit Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. ab und löst alles unter fernerem Zusatz von Salpetersäure in der Siedhitze. Nach sechsstündigem Stehen sammelt man den beim Erkalten der Flüssigkeit sich ablagernden Sarkinniederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction, trocknet und wiegt. — Die vom salpetersauren Sarkin-Sil-

beroxyd abfiltrirte Lösung giebt mit Ammoniak einen gelblichen Niederschlag, der das Xanthin enthält. Wie man diesen Niederschlag zur quantitativen Bestimmung des Xanthins verwenden kann, wird der Verf. noch näher studiren. Eine grosse Menge von Xanthin neben Sarkin, wie sie z. B. in der Milz vorkommt, zeigt sich durch die Schwierigkeit, mit der das salpetersaure Sarkin-Silberoxyd mit Wasser sich auswaschen lässt. In diesem Falle dauert es sehr lange, bis das vom Filter ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagirt und kein Silber mehr enthält. — Nach dieser Methode fand Neubaur im Rindfleisch 0,0161; 0,0174; 0,0221; 0,0225; 0,0277 % Sarkin. In stark mit Trichinen durchsetztem Kaninchenfleisch 0,0266 %. In Ochsenmilz 0,0153 %. In Liebig'schem Fleischextract aus der Fabrik von Bücking in Heidelberg 0,592 % Sarkin.

Ueber die Aequivalente von Kobalt und Nickel.

Von Dr. Cl. Winkler.

(Zeitschr. analyt. Chem. 6, 18.)

Die Untersuchungen von Sommaruga (diese Zeitschr. N. F, 3, 153) haben für die Aequivalente von Kobalt und Nickel Zahlen ergeben, nach denen die beiden Metalle nicht, wie bisher behauptet, ein gleiches Atomgewicht besitzen, sondern das des Kobalts = 30, das des Nickels = 29 ist. Der Verf. hält nun Sommaruga's Methode nicht für zuverlässig. Er selbst stellte Versuche an darüber, welche Verbindungen der beiden Metalle sich am besten zur Atomgewichtsbestimmung eigneten, fand aber, dass die Verbindungen so schwer absolut rein zu erhalten sind, dass er es vorzog von den beiden Metallen als solchen auszugehen. Metallisches Kobalt, wie Nickel lassen sich leicht chemisch rein erhalten und sind auch, wenn sie eine gewisse Dichtigkeit besitzen, so unveränderlich, dass man sie ganz genau wiegen kann. Winkler benutzte nun zur Bestimmung des Aequivalentes das Verhalten von Kobalt und Nickel gegen Goldchlorid. Uebergiesst man die Metalle mit einer wässrigen Auflösung von Goldchlorid, so gehen sie in Lösung, während schwammiges Gold abgeschieden wird nach der Gleichung: $AuCl_3 + 3Co = 3CoCl + Au$. Reines Goldchlorid ist aber schwer zu erhalten, die Lösung desselben enthält immer mehr oder weniger freie Säure, welche dann Kobalt und Nickel löst und so ein zu grosses Atomgewicht für diese ergiebt. Das Natrium-Goldchlorid lässt sich aber leicht in Krystallen vollständig neutral erhalten und bei Anwendung einer Lösung von diesem Salz erhielt d. Verf. sehr genaue, gut unter einander stimmende Resultate. — Zur Darstellung von reinem Kobalt reducirte d. Verf. vier- bis fünfmal umkrystallisirtes Purpures Kobaltchlorid bei hoher Temperatur durch Wasserstoffgas und bekam dadurch ein Metall, in

dem er nach der ungemein scharfen Plattner'schen Muffelprobe nur noch 0,02 Proc. Nickel nachweisen konnte. Zur Herstellung von chemisch reinem Nickel fällte er eine Lösung von kohlensaurem Nickel in Salzsäure durch unterchlorigsaures Natron, bis die Flüssigkeit weder Kobalt noch Eisen enthielt, fällte dann mit Schwefelwasserstoff das in Spuren vorhandene Kupfer und Arsen und schied schliesslich das Nickel als kohlensaures Salz aus der Lösung ab, löste dieses wieder in Salzsäure, verdampfte zur Trockene und sublimirte das Chlornickel im Chlorstrom. Endlich wurde das so erhaltene chemisch reine Chlornickel bei hoher Temperatur durch Wasserstoff reducirt. Zur Nachweisung von geringen Mengen Kobalt neben viel Nickel wendet der Verf. ein neues Verfahren an. Die zu prüfende Lösung verdünnt er und übersättigt sie in einem Reagensglas mit Ammoniak, so dass das Ganze mit blauer Farbe gelöst ist. Setzt man nun einige Tropfen einer verdünnten Auflösung von Chamäleon zu, so wird die Flüssigkeit dadurch sofort violett gefärbt, wenn sie reines Nickel enthält. Sind Spuren von Kobalt vorhanden, so absorbirt das Kobaltoxydul die ersten Tropfen übermangansaures Kali, die Lösung bleibt zuerst blau und wird erst nach Zusatz einer grösseren Menge Chamäleonlösung violett. — Auf abgewogene Mengen dieser reinen Metalle liess er nun überschüssiges Natrium-Goldchlorid zunächst in der Kälte einige Stunden, dann bei 80° wirken, bis das abgeschiedene Gold gleichmässig gelbbraun erschien und sich rasch absetzte. Dann wurde der Metallschwamm gewaschen, filtrirt, geglüht und gewogen. Winkler fand dabei das Atomgewicht des Kobalts = 29,497; 29,451; 29,492; 29,518; 29,522 im Mittel 29,496, dagegen das des Nickels = 29,497; 29,510; 29,590; 29,514 im Mittel 29,527, und nimmt für beide Metalle das Atomgewicht gleich und zwar = 29,5 an. (Gold = Au = 196,00).

Das Verhalten von metallischem Kobalt und Nickel gegen Goldchlorid empfiehlt der Verf. auch zur quantitativen Bestimmung dieser Metalle bei Analysen. Dasselbe Verhalten zeigt auch das Eisen, und Winkler ist mit der Ausbildung einer Methode beschäftigt, nach der man das Eisen von kohlehaltigem Eisen durch Goldchlorid löst und durch Verbrennung des abgeschiedenen Gemisches von Gold und Kohle, letztere quantitativ bestimmt.

Zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffes in einigen Saurestoffsäuren und Metalloxyden.

Von C. D. Braun.

(Zeitschr. anal. Chem. 6, 42.)

Der Verf. bringt hier eine ausgedehnte Anwendung der Methode, die er früher schon zur Titration der Salpetersäure (Journ. f. pract. Chemie 81,421) und des Eisens (d. Zeitschr. n. F. 1, 450) benutzt

hat. Er lässt die den wirksamen Sauerstoff enthaltenden Körper auf Eisenoxydulsalz wirken und bestimmt nachher mit Zuhülfenahme von Jodkalium die gebildete Menge Eisenoxyd durch unterschwefligsaures Natron. Die Lösung von unterschwefligsaurem Natron schlägt er vor, gleich auf wirksamen Sauerstoff zu stellen. Da nun 112 Gewichtstheile Eisen bei der Oxydation 16 Gewichtstheile Sauerstoff aufnehmen, so ist, wenn a die Anzahl von Cc. der unterschwefligsauren Natronlösung bezeichnet, welche der Menge x Eisen entsprechen, $\frac{x}{7}$ die Menge wirksamen Sauerstoffs, welcher dieselbe Anzahl von Cc. unterschweflichem Natron entspricht. Da ferner bei der Oxydation von Eisenoxydul 108 Gewichtstheile Salpetersäureanhydrid 48 Gwth. Sauerstoff liefern, 76 Gewichtstheile Salpetrigsäureanhydrid aber 16 Gwth. Sauerstoff, so entsprechen die a Cc. unterschwefligsaures Natron, die $\frac{x}{7}$ wirksamen Sauerstoff angaben, $\frac{x}{7} . 2{,}25$ Salpetersäureanhydrid und $\frac{x}{7} . 4{,}75$ Salpetrigsäureanhydrid $\left(2{,}25 = \frac{108}{48}; \; 4{,}75 = \frac{76}{16}\right)$. Man kann aber nicht nur Salpetersäure oder salpetrige Säure, sondern auch beide neben einander titriren, wenn man nur weiss, wie gross der Procentgehalt der zu untersuchenden Substanz an Salpetersäure + salpetrige Säure ist. In diesem Falle bestimmt man die Menge des in der Substanz enthaltenen wirksamen Sauerstoffs. Dann aber verhält sich die Differenz aus der Summe der Atomgewichte von $N_2\Theta_5$ und $N_2\Theta_3$, minus der Menge $N_2\Theta_5$, welche dem Gesammtgehalt an wirksamen Sauerstoff in dieser Summe entspricht, zu dem Atomgewicht von $N_2\Theta_3$, wie die Differenz aus dem Gesammtgehalt der Substanz an $N_2\Theta_5$ und $N_2\Theta_3$, minus der Menge $N_2\Theta_5$, die dem gefundenen wirksamen Sauerstoff entspricht, zu dem Gehalt der zu untersuchenden Substanz an $N_2\Theta_3$. Bezeichnen wir mit s'' die Summe des Gehaltes der Substanz an $N_2\Theta_5$ und $N_2\Theta_3$, mit p den Gehalt an $N_2\Theta_3$, mit v die Anzahl der verbrauchten Cc. unterschwefligsauren Natrons und mit n die Menge $N_2\Theta_5$, der 100 Cc. des unterschwefligsauren Natrons entsprechen, und sind die oben angedeuteten Verhältnisse ausgedrückt in der Proportion

$$184 - 144 = 40 : 76 = \left(s'' - \frac{n.v}{100}\right) : p \text{ und } p = 1{,}9\left(s'' - \frac{n.v}{100}\right).$$

Ist dann s der Procentgehalt der Substanz an $N_2\Theta_3$, so ist $s = \frac{100}{s''}\left(1{,}9(s'' - \frac{n.v}{100})\right)$. Der Gehalt an Salpetersäure ergiebt sich dann natürlich aus der Differenz von s'' und s. Aehnliche Verhältnisse hat man zu berücksichtigen, wenn man Salpetersäure oder salpetrige Säure neben einem Metalloxyd bestimmen will, welches wirksamen Sauerstoff enthält. x sei die zu suchende Menge Sal-

petersäure, a der in Procenten ausgedrückte Gehalt der Substanz an Metalloxyd + Salpetersäure, also (a — x) die Menge des Metalloxydes. 108 Gwth. Salpetersäure liefern 48 activen Sauerstoff, die x Salpetersäure also $\frac{16x}{36}$. Ist ferner α das Moleculargewicht des Metalloxyds, welches 16 Gwth. (1 At.) wirksamen Sauerstoff liefert, so geben die a — x Metalloxyd (a — x) $\frac{16}{\alpha}$ wirksamen Sauerstoff. Mithin ist, wenn Θ^w die ganze Menge des gefundenen wirksamen Sauerstoffs bezeichnet, $\Theta^w = \frac{16x}{36} + \frac{16(a-x)}{\alpha}$ und daher $x = \frac{36(\alpha\Theta^w - 16a)}{(\alpha - 36)16}$. Ist salpetrige Säure und Metalloxyd neben einander, so ist $\Theta^w = \frac{16x'}{76} + \frac{16(\alpha - x')}{\alpha}$ und in diesem Falle $x' = \frac{76(\alpha\Theta^w - 16a)}{(\alpha - 76).16}$. — Hat man Metalloxyd, Salpetersäure und salpetrige Säure neben einander zu bestimmen, so bestimmt man den Gehalt an wirksamem Sauerstoff und direct das Metalloxyd. Aus der Menge des letzteren rechnet man den von ihm gelieferten wirksamen Sauerstoff, zieht diesen von der Gesammtmenge ab und berechnet nach den oben angegebenen Verhältnissen salpetrige Säure und Salpetersäure.

Zur Bestimmung des in einem Körper enthaltenen wirksamen Sauerstoffs bringt nun der Verf. in einen $^1/_4$ — $^1/_2$ Liter fassenden Kolben Clavierdraht und zwar die sechs- bis achtfache Menge von der zur Untersuchung dienenden Menge Substanz. (Salpeter wende man 0,1 — 0,15 Gr. an). Den Eisendraht übergiesst man mit 30 — 50 Cc. Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht und verstopft den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckstopfen, dessen eine Durchbohrung eine Glasröhre trägt, die beinahe über die Flüssigkeit in den Kolben reicht, während in der anderen Durchbohrung ein kurz unter dem Stopfen abgeschnittenes Glasrohr sich befindet. Durch die längere Röhre wird reine Kohlensäure in den Kolben geleitet und dann das Ganze gelinde erwärmt, bis alles Eisen aufgelöst ist. Darauf lässt man die in einem kleinen Röhrchen abgewogene Substanz in den Kolben gleiten, verschliesst rasch wieder und leitet einen starken Kohlensäurestrom ein. Die Flüssigkeit erhitzt man nun zum gelinden Sieden etwa $^1/_2$ Stunde lang, dann ist die Oxydation beendet. Der Kohlensäurestrom nimmt alles Stickoxyd mit fort, um sicher alles Gas fortzubringen, kann man zuletzt auch die Kohlensäure durch die Flüssigkeit leiten. Nach dem Erkalten im Kohlensäurestrom bringt man die Lösung in einen $^1/_4$ Literkolben, füllt diesen mit Wasser bis zur Marke und nimmt zu jeder Titration etwa 20 — 30 Cc. In Bezug auf die Titration verweisen wir auf die frühere Arbeit des Verf. a. a. O. — Durch eine Reihe von Beleganalysen, zu denen er salpetrigsaures Kali des Handels, salpetersaures Xanthokobalt etc. anwandte, zeigt der Verf. die grosse Schärfe seiner Methode. — Durch

besondere Versuche überzeugte sich der Verf., dass die reducirende Wirkung des Jodkaliums auf Eisenchlorid in der Wärme auch ganz regelmässig ist, wenn man die Lösungen schwach ansäuert. — Alle oxydirenden Säuren, wie Chlorsäure, chlorige Säure, unterchlorige Säure, Ueberchlorsäure, Chromsäure, Mangansäure u. s. w. lassen sich nach obiger Methode sehr genau bestimmen und natürlich hat man in ihr auch ein Mittel, zwei solche Säuren, z. B. Chlorsäure und Salpetersäure neben einander zu bestimmen, man braucht nur die stöchiometrischen Verhältnisse zu berücksichtigen, wie es oben an einigen Beispielen gezeigt wurde. — Auch die Oxyde von Kobalt, Nickel, Chrom und Mangan lassen sich nach dieser Methode titriren. Die salzsaure Lösung dieser Metalle ist aber mehr oder weniger gefärbt, so dass sich hier der Stärkekleister nicht gut als Indicator der verschwundenen Jodreaction benutzen lässt. Der Verf. schüttelt deshalb die durch unterschwefligsaures Natron nahezu entfärbten Lösungen mit Schwefelkohlenstoff und titrirt nachher bis zum Verschwinden von dessen violetter Färbung. Das durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul resultirende Manganoxyduloxyd kann man auch auf die salzsaure Eisenlösung einwirken lassen und so den wirksamen Sauerstoff und daraus Mangan bestimmen. Es macht natürlich dann keine Schwierigkeit das Mangan auf diese Weise direct in einem Gemenge von Manganoxyduloxyd und Eisenoxyd zu titriren und so Mangan und Eisen neben einander zu bestimmen. Auch Manganoxyd und Mangansuperoxyd kann man nach dieser Methode neben einander bestimmen.

Neue Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung organischer Verbindungen.

Von Alex. Mitscherlich.

(Pogg. Ann. 130, 536.)

Zu der Analyse organischer, namentlich auch gasförmiger Verbindungen hat der Verf. zwei Methoden gefunden. Nach der einen bestimmt er Sauerstoff und Wasserstoff, nach der andern Kohlenstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Stickstoff. Zur Bestimmung von Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt er die organischen Substanzen bei Rothgluth durch Chlor. Dabei verbindet sich der Sauerstoff der Verbindung mit dem in derselben enthaltenen oder auch hinzugebrachten Kohlenstoff zu Kohlensäure und Kohlenoxyd, beide werden genau bestimmt und aus ihrer Menge die des Sauerstoffs berechnet. Der Wasserstoff dagegen bildet mit dem Chlor Salzsäure und die genaue Bestimmung der letzteren erlaubt eine Berechnung des Wasserstoffgehaltes. Der Verf. beschreibt zuerst seinen Chlorentwicklungsapparat. Ein Kolben aus starkem Glase trägt in einem Kautschuckstopfen einen

Trichter, der etwa einen halb so grossen Inhalt hat, wie der Kolben und der oben durch einen Kork zu verschliessen ist. Der lange Stiel des Trichters reicht fast bis auf den Boden des Kolbens, die obere Oeffnung aber wird durch einen Kork geschlossen, der eine mit einer gesättigten Lösung von unterschwefligsaurem Natron gefüllte Kugelröhre trägt. Endlich führt durch eine zweite Durchbohrung des Kautschuckstopfens ein Gasleitungsrohr das entwickelte Gas durch einen Glashahn in eine Kugelröhre mit Wasser und von da durch ein Chlorcalciumrohr in den Verbrennungsapparat. Den Trichter füllt man mit Salzsäure, den Kolben mit Braunsteinstücken, stellt den Kolben in ein Wasserbad und kann es dann durch geeignete Stellung des Glashahnes leicht erreichen, durch einen gleichmässigen Chlorstrom den ganzen Apparat mit Chlor zu füllen. Das aus dem Chlorcalciumrohr austretende Gas leitet man in eine Lösung von Zinnchlorür oder Eisenvitriol und kann zur Verbrennung selbst schreiten, wenn durch diese Lösungen nur in langen Zwischenräumen eine Gasblase entweicht. Die Verbrennung selbst führt man aus in einem Porcellanrohr von ungefähr 600 Mm. Länge und 9 Mm. innerer Weite. Diese Röhre verbindet man mit dem mit Chlor angefüllten Chlorcalciumapparat durch eine Vorrichtung, die verschieden ist je nach der Natur des zu verbrennenden Körpers. Hat man es mit einer festen, erst über 150° flüchtigen Verbindung zu thun, so schiebt man dieselbe in einem kleinen Glasrohr in das Porcellanrohr selbst und verbindet letzteres mit dem Chlorcalciumrohr durch eine gebogene Glasröhre. Unter 150° flüchtige Körper bringt man in eine Kugel, die sich an einem aus Glasröhren zusammengesetzten Apparate befindet, der zwischen Chlorcalciumrohr und Porcellanrohr eingeschaltet wird. An diesem Apparate sind Glashähne so angebracht, dass man zunächst die Substanz abschliessen und den ganzen übrigen Apparat mit Chlor füllen, nachher aber den Chlorstrom über die Substanz leiten und diese durch Erwärmen mit einer Lampe in dem Chlorstrom verflüchtigen kann. Endlich, wenn man Gase verbrennen will, legt man zwischen Chlorcalciumrohr und Verbrennungsrohr einen gabelförmigen, aus Glasröhren hergestellten Apparat. Durch zwei Arme desselben kann man wieder den ganzen Apparat mit Chlor füllen und dann durch den dritten, vorher durch einen Glashahn geschlossenen Arm ein bestimmtes Volum des zu verbrennenden Gases eintreten lassen. — Etwa die Hälfte des Porcellanrohrs und zwar der von dem Chlorcalciumrohr am weitesten entfernte Theil, wird mit durchgeglühten und wieder erkalteten Holzkohlenstückchen gefüllt. Man erhitzt nun zunächst das Porcellanrohr zum Glühen, während ein langsamer Chlorstrom hindurch geht und zwar so lange, bis auch dieser Apparat ganz mit Chlor gefüllt ist. Tritt bei diesem Glühen Wasser auf, so condensirt sich dasselbe in einer kleinen Glasröhre, die an dem Ende in das Porcellanrohr hineingepresst ist, mit Hülfe eines Kautschuckrohres, aus dem das Chlor entweicht. Dieses Röhrchen wird dann wieder sorgfältig getrocknet. Nach dem Erkalten des Porcellanrohrs bringt man in die

vordere Hälfte desselben die zu verbrennende Substanz, schliesst rasch wieder und füllt abermals den Apparat mit Chlor an, während die Kohlen wieder allmälig zum Glühen gebracht werden. Gleichzeitig legt man nun die Apparate vor, die die Verbrennungsproducte absorbiren sollen. Nachdem sie gewogen sind, füllt man sie mit Stickgas und bringt sie in folgender Anordnung an das Verbrennungsrohr: Zunächst an das Porcellanrohr kommt eine ziemlich grosse, ganz trockene Kugelröhre, in der sich condensirbare Körper niederschlagen sollen; damit steht ein grosser Mitscherlich'scher Kaliapparat in Verbindung, der mit einer ganz gesättigten Lösung von salpetersaurem Blei gefüllt ist. Eine solche Lösung soll keine nennenswerthe Menge Chlor, aber alle Salzsäure absorbiren. Von den hier nicht zurückgehaltenen Gasen sind noch Kohlensäure und Kohlenoxyd aufzufangen, dazu muss aber das Gas zunächst von Chlor befreit werden, die Absorptionsflüssigkeiten würden auch dieses zurückhalten. Man lässt deshalb das von Salzsäuredämpfen befreite Gas zunächst in eine kleine Woulff'sche Flasche treten, die noch mit einem Mitscherlich'schen Kugelapparat in Verbindung gebracht ist. Beide Gefässe enthalten entweder eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür in Wasser und Alkohol oder eine mit Alkohol versetzte concentrirte Lösung von Eisenvitriol, in die man passend einige Eisenstückchen legt. Endlich wird zur Absorption der Kohlensäure ein Mitscherlich'scher Kaliapparat benutzt, der mit Kalilauge oder mit einem Gemisch von essigsaurem Blei und kalt gefällter Thonerde gefüllt ist. Zur Aufnahme des Kohlenoxyds aber werden drei solche Kugelapparate vorgelegt, die mit einer salzsauren Lösung von Kupferchlorür gefüllt sind. Den letzten Absorptionsapparat verbindet der Verf. mit einem pipettenartigen Gefäss, das in Wasser gestellt und in dem eine Wassersäule in die Höhe gezogen ist. Zwischen Kugelapparat und Pipette befindet sich ein Glashahn, durch dessen Oeffnen und Schliessen man den Druck in dem ganzen Verbrennungsapparat in seiner Gewalt hat. Nachdem die ganze Substanz zum Rothglühen gekommen, die Verbrennung also beendet ist, treibt man aus dem Verbrennungsrohr die Verbrennungsproducte durch einen Stickgasstrom völlig in die Absorptionsgefässe, saugt durch diese Luft und wiegt sie wieder. Die Berechnung ist dann einfach. — Auch in anorganischen Verbindungen hat der Verf. nach der beschriebenen Methode Sauerstoff und Wasserstoff bestimmt. Körper, die ihren Sauerstoff sehr schwer abgeben, mischt er dabei mit Kohlenstücken.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs, Chlors, Jods, Schwefels und Stickstoffs in einer Verbindung verflüchtigt oder verkohlt der Verf. die abgewogene Menge in einem Wasserstoffstrom und verbrennt die Destillationsproducte durch Sauerstoff. Den zu verbrennenden Körper bringt man, wenn er fest ist, in ein Glasrohr, ist er leicht flüchtig oder gasförmig, in die oben beschriebenen Apparate, lässt durch diesen Apparat einen Wasserstoffstrom treten, zündet das austretende Gas an und führt die Flamme in das eine Ende eines langen Glasrohrs, durch welches durch eine seitliche Oeffnung ein langsamer Sauerstoff-

strom geleitet wird. Die Röhre, in der sich die Substanz befindet, wird mit einer Flamme erwärmt und sie so im Wasserstoffstrom, gleichgültig ob mit oder ohne Zersetzung verflüchtigt. In dem Sauerstoff verbrennt nun der Wasserstoff vollständig zu Wasser, der Kohlenstoff zu Kohlensäure, der Schwefel zu schwefliger Säure, Chlor wird zu Salzsäure, Brom, Jod und Stickstoff endlich als solche abgeschieden. Das lange Rohr, in dem die Verbrennung mit Sauerstoff vorgenommen wird, ist 12 Mm. weit. Zuerst (200 Mm.) ist es horizontal, dann (130 Mm.) abwärts gebogen, dann wieder (250 Mm.) horizontal, wieder (130 Mm.) in die Höhe und schliesslich umgebogen und zu einer Spitze ausgezogen, die dann mit den Absorptionsapparaten verbunden wird. Der mittlere horizontale Theil wird mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt, um das bei der Verbrennung entstehende Wasser zu beseitigen. Hat man Schwefel zu bestimmen, so wird dieser mittlere horizontale Theil durch einen nach oben gerichteten Bogen in zwei Theile zerlegt und nur der zweite mit Schwefelsäure, der erste aber mit einem Gemisch von Chlorcalcium und schwefligsaurem Kalk gefüllt; dieses Gemisch absorbirt etwa entstandene Schwefelsäure unter Freiwerden der entsprechenden Menge schwefliger Säure und hält zugleich keine schweflige Säure zurück. — Zum Auffangen der Verbrennungsproducte wendet der Verf. folgende Substanzen an. An das zu einer Spitze ausgezogene Verbrennungsrohr kommt ein mit salpetersaurem Blei gefüllter Mitscherlich'scher Kugelapparat. An diesen schliesst sich eine Röhre, die halb mit gefälltem Quecksilberoxyd, halb mit Chlorcalcium gefüllt ist und die mit dem Kugelapparat gewogen wird. Diese Apparate nehmen die Salzsäure, das Brom und das Jod auf. Hat man letzteres zu bestimmen, so lässt man den Kugelapparat fort und sublimirt das Jod einfach in die eben erwähnte Röhre. — Auf diese Apparate folgt ein Kugelapparat, der mit Kalilauge gefüllt ist und der die Kohlensäure aufnehmen soll. — Bei der Bestimmung von Schwefel füllt man den ersten Kugelapparat statt mit salpetersaurem Blei mit einer concentrirten Lösung von saurem chromsaurem Kali. — Nachdem man die Röhre, welche den zu verbrennenden Körper enthält, bis nahe zum Rothglühen erhitzt hat, unterbricht man den Wasserstoffstrom und lässt nach längerer Zeit den langsamen Sauerstoffstrom durch den ganzen Apparat treten, um die Verbrennungsproducte den Absorptionsgefässen zuzuführen. Zugleich erhitzt man die Schwefelsäure in dem langen Verbrennungsrohr so stark, dass ein mit Wasser befeuchtetes Stück Fliesspapier an der Röhre eben anfängt zu zischen (?). In dem Rohr, das den zu verbrennenden Körper enthält, bleibt schliesslich nur Kohlenstoff zurück und diesen muss man dann direct wiegen. — Die Bestimmung des Stickstoffs ändert an dem ganzen Apparate nichts. Der Stickstoff tritt als solcher mit dem überschüssigen Sauerstoff aus. Legt man nun an die Absorptionsgefässe ein Glasrohr, welches Phosphorstücke enthält, so halten diese den Sauerstoff vollständig zurück, das Stickgas fängt man aber nachher auf und bestimmt es dem Raume nach. — Zur Bestimmung

des Wasserstoffs in schwefelhaltigen Verbindungen ist die zuerst angegebene Methode der Wasserstoffbestimmung nicht anzuwenden. Man verflüchtigt solche Körper in einem ganz trockenem Strome von Kohlenoxyd und verbrennt die Destillationsproducte in Sauerstoff. Das entstehende Wasser fängt man dann passend in einem mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Gefäss auf.

Die schliesslich angeführten Beleganalysen beweisen, dass der Verf. nach seinen Methoden und mit seinen Apparaten recht gute Resultate erzielt hat. Die gefundenen Mengen weichen von den berechneten ab, bei Kohlenstoff um 0,01—0,37 Proc. (bei Gasen 0,60 Proc.); bei Schwefel um 0,22—0,57; bei Sauerstoff 0,11—0,18; bei Wasserstoff um 0,06—0,08; bei Chlor um 0,01—0,06; bei Brom um 0,44; bei Jod um 0,30—0,66; bei Stickstoff um 0,08—0,18. Immerhin aber ist der ganze Apparat doch so complicirt, dass es kaum den einfacheren Liebig'schen, wenigstens für gewöhnliche Analysen, verdrängen wird. Ob endlich die Methoden eine so grosse Genauigkeit bieten, dass es durch ihre Aufstellung „nothwendig" geworden ist, „viele complicirte Verbindungen auf's Neue zu analysiren," darin wagen wir dem Verf. nach den bisherigen Resultaten noch nicht unbedingt beizustimmen.

Berichtigung zur Notiz über das krystallisirte Natriumhydrat.

Von Em. Schöne.

Die Krystalle, welche zur Untersuchung der in dieser Zeitschrift N. F. 3, 383 als Natriumhydrat beschriebenen Verbindung gedient hatten, waren Kaliumhydrat (der Irrthum wurde dadurch veranlasst, dass dem Verf. aus einer der renommirtesten chemischen Fabriken Deutschlands unter der Bezeichnung „reines Natriumhydrat" nicht dieses, sondern Kaliumhydrat geliefert war). Die erhaltenen Versuchszahlen (0,743 Grm. resp. 0,912 Grm. Probe gaben 0,580 Grm. resp. 0,711 Grm. Chlormetall) bestätigen die von Walter (Pogg. Ann. 39, 192) gegebene Formel $K_2O + 5H_2O$[1]) oder $K_2H_2O_2 + 4H_2O$ (gefunden 49,2 Proc. K_2O, berechnet 51,1 Proc.; Walter erhielt 49,9 Proc.). Diese Krystalle verlieren im Vacuum 20,5 Proc. Wasser; es bleibt daher $K_2O + 3H_2O$ oder $K_2H_2O_2 + 2H_2O$ zurück. Ihre Form ist nicht ein Rhomboeder, wie Walter annahm, sondern ein Octaeder (wie es scheint ein rhombisches), mit dem Domen und andere Flächen combinirt erscheinen; bei schneller Abkühlung wachsen sie in perlschnurartigen Aggregationen an.

Das krystallisirte Natriumhydrat (1863 von Hermes seiner chemischen Zusammensetzung und von G. Rose seiner Krystallform nach

1) O = 16.

untersucht; Pogg. Ann. 119, 170) hat die Formel $Na_2O + 8H_2O$ oder $Na_2H_2O_2 + 7H_2O$. Es verliert im Vac. 4 Aeq. Wasser; die zurückbleibende Verbindung ist daher $Na_2O + 4H_2O$ oder $Na_2H_2O_2 + 3H_2O$. Daraus folgt, dass das krystallisirte Natriumhydrat im Vacuum sich nicht analog dem Kaliumhydrat verhält.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau. 7/19. Juli 1867.

Ueber die Hypogäsäure.

Von Hermann Schröder.

(Ann. Ch. Pharm. 143, 22; vergl. d. Z. N. F. 2, 144.)

Darstellung der Hypogäsäure. An der Luft oxydirtes Erdnussöl liefert eine veränderte Hypogäsäure; Verf. hat daher ein in der Fabrik von Heyl in Berlin frisch aus den Samen von Arachis hypogaea mittelst Schwefelkohlenstoffs extrahirtes Oel verarbeitet. Dieses Oel ist dünnflüssig, vollkommen klar, strohgelb, riecht angenehm und schmeckt olivenölartig. Bei längerem Stehen, selbst in verkorkten Flaschen, wird es dick und dunkel, riecht ranzig, schmeckt unangenehm stechend und setzt am Boden eine dickere Schicht ab. — Verf. kann die Angabe von Gössmann und Scheven (Ann. Ch. Pharm. 91, 177), das Oel lasse sich schwierig und nur durch concentrirte Natronlauge verseifen, nicht bestätigen, erhielt vielmehr nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen mit verdünnter Natronlauge eine ganz weisse, schöne, geruchlose Seife. Die reine Säure hat Verf. daraus nicht nach der Methode der genannten Forscher, sondern nach folgendem Verfahren dargestellt: Das Gemenge der durch Salzsäure aus der Natronseife ausgeschiedenen Säuren wurde in der genau hinreichenden Menge heissen Alkohols gelöst; beim Erkalten scheiden sich dann Krystallblättchen aus, die abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Schmelzpunct (73,5°) und Analyse erwiesen sie als reine Arachinsäure. Nach dem Verdampfen des Filtrats in einer Wasserstoffatmosphäre blieb eine halbfeste Masse zurück, welche zwischen Fliesspapier ausgepresst und in heissem Alkohol gelöst wurde. Dies Verfahren wurde so oft wiederholt, bis sich beim Erkalten keine Krystalle mehr ausschieden. Beim vorsichtigen Verdunsten des Alkohols im Wasserstoffstrome resultirten kleine weisse Krystalle, welche bei 33° schmolzen und durch die Analyse sich als vollständig reine Hypogäsäure erwiesen.

Hypogäsäurebibromid $\Theta_{16}H_{30}Br_2\Theta_2$. Zur Darstellung wird zu Hypogäsäure, die mit Eis gut abgekühlt ist, unter lebhaftem Umrühren Brom langsam zugetropft, bis die Farbe desselben auch nach einigem Warten nicht mehr verschwindet. Die anfangs feste Masse wird zuerst dünnflüssig und verwandelt sich gegen das Ende der Operation in einen dicken Syrup. Die so erhaltene rohe Säure enthält etwas überschüssiges Brom; man lässt sie daher an einem luftigen kalten Orte stehen, verseift dann in der Kälte mit der genau hinreichenden Menge

Kalilauge, löst den entstandenen Seifenleim in Alkohol, verdünnt stark mit Wasser und filtrirt. Zu concentrirte oder überschüssige Kalilauge, sowie Erwärmen der Seife zersetzt das Bromid. Salzsäure scheidet aus dem Kalisalz die Säure als gelbe butterartige Masse ab, die mit Wasser bis zum Verschwinden der sauern Reaction gewaschen, dann bei gelinder Wärme und zuletzt im Vacuum getrocknet wird. So dargestellt ist sie eine nicht krystallisirende, gelbliche oder bräunliche Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; Schmelzp. 29°. Die Salze krystallisiren nicht und lassen sich nur schwierig rein darstellen.

Die *Monobromhypogäsäure* $\text{Ɵ}_{16}H_{29}Br\text{Ɵ}_2$ hat der Verf. nicht rein erhalten. Das Bibromid wird schon in der Kälte angegriffen. Durch Behandlung mit 2 Aeq. Kali in alkoholischer Lösung in der Wärme wurde die Monobromhypogäsäure als dunkelbraune zähe Masse erhalten, die aber noch zuviel Brom enthielt. Als Verf. diese Säure mehrere Tage mit einem grossen Ueberschuss sehr concentrirter Kalilauge stehen liess und dann zum Kochen erhitzte, ging die Reaction zu weit, indem bereits das zweite Brom-Atom angegriffen wurde. Die erhaltene, durch Salzsäure abgeschiedene Säure war ein dickflüssiges Oel, das nach längerem Stehen zu einer dunkelbraunen Masse erstarrte, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, von angenehmem fruchtähnlichen Geruch; Schmelzp. 19° bis 23°.

Bromid der Monobromhypogäsäure $\text{Ɵ}_{16}H_{29}Br_3\text{Ɵ}_2$. Die nicht ganz rein erhaltene Monobromhypogäsäure nimmt wieder 2 At. Brom auf, ohne Gasentwicklung, wenn dasselbe langsam und unter guter Abkühlung zugesetzt wird. Die rohe Säure wurde, nachdem sie zur Entfernung überschüssigen Broms einige Zeit an der Luft gestanden, in Aether gelöst, und aus demselben durch Verdunsten bei sehr gelinder Temperatur und schliessliches Trocknen im Vacuum wieder erhalten. Es war eine feste, gelblichweisse nicht krystallisirende Masse, unlöslich in Wasser und schwerer als dasselbe, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; Schmelzp. 39°.

Palmitolsäure $\text{Ɵ}_{16}H_{28}\text{Ɵ}_2$. Zur Darstellung dieser, durch Austritt von 2 Mol. Bromwasserstoff aus dem Bibromid der Hypogäsäure entstehenden Säure, wird das rohe Bibromid mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, das ausgeschiedene Bromkalium abfiltrirt, und das Filtrat mit alkoholischer Kalilauge 3—4 Tage lang auf 170—180° erhitzt. Die Zersetzung ist beendet, wenn der Inhalt der Röhren beim Erkalten weiss und fest wird; man löst dann in möglichst wenig Alkohol, filtrirt, versetzt mit möglichst viel Wasser, übersättigt mit Salzsäure und erwärmt, bis die geschmolzene Säure sich zu einer Schicht angesammelt hat. Nachdem diese beim Erkalten erstarrt ist, wird sie abgepresst und dann in kaltem Alkohol gelöst, der beim Verdunsten in der Kälte sie in schwach gelblichen Krystallnadeln hinterlässt. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Säure bildet feine, weisse, seideglänzende Nadeln, die bei 42° schmelzen und beim Erkalten zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarren, unlöslich in Wasser,

sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei langsamem Verdunsten liefert die ätherische Lösung Krystalle, bei schnellem eine schmierige Masse, die erst nach einigen Tagen fest wird, ohne Spuren von Krystallisation zu zeigen. Die Formel der Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$ ist dieselbe, die man bisher der Leinölsäure zuschrieb; für letztere hat indessen Süssenguth (diese Zeitschr. N. F. 1, 563) die Formel $C_{16}H_{26}O_2$ wahrscheinlich gemacht.

Palmitolsaures Kalium und Natrium. Die Säure wird mit Kalioder Natronlauge erhitzt; das Salz gesteht beim Erkalten zu einer Gallerte, löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether, die beim Trocknen im Wasserbad, schliesslich im Vacuum zu einer festen harten Masse wurde, die aber bei der Analyse keine genau stimmenden Zahlen gab. — Das *Ammoniaksalz* setzt sich aus wässeriger Lösung in kleinen undeutlichen Krystallen ab, die schon beim Liegen an der Luft Ammoniak verlieren.

Das *Baryumsalz* $(C_{16}H_{27}O_2)_2Ba$ fällt als weisser Niederschlag beim Zutropfen einer concentrirten Lösung von essigsaurem Baryum in verdünntem Alkohol zu einer alkoholischen Lösung der Säure, ist auch in warmem Wasser unlöslich, ebenso in Aether und kaltem Alkohol; in kochendem absolutem Alkohol ist es löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten als silberglänzende, körnig krystallinische Masse aus. Ist bei der Darstellung die Lösung des essigsauren Baryums zu sehr mit Wasser verdünnt, so entsteht bei Zusatz der ersten Portion ein Niederschlag, der sich bei längerem Umrühren wieder auflöst; bei fernerem Zusatz bildet sich ein flockiger Niederschlag, der sich beim Umrühren fest an den Glasstab ansetzt und eine zähe, gummiartige Masse bildet; dasselbe tritt ein, wenn man palmitolsaures Ammoniak mit Chlorbaryum fällt.

Das *Silbersalz* $C_{16}H_{27}O_2Ag$ ist ein weisses amorphes Pulver, schwärzt sich am Licht sehr leicht, löst sich nicht in kaltem Alkohol und Aether; kochender Alkohol scheint ihm einen Theil der Säure zu entziehen. Zur Darstellung wurde eine alkoholische Lösung der Säure mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, dann tropfenweise Ammoniak zugesetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand, und der ausgewaschene Niederschlag im Vacuum getrocknet.

Das *Kupfersalz*, erhalten durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Kupferchlorid, ist ein blaugrüner amorpher Niederschlag.

Fügt man zu Palmitolsäure allmälig 1 Mol. Brom, so bildet sich das Bibromid derselben $C_{16}H_{28}Br_2O_2$, welches Verf. übrigens nicht beschreibt. Das Tetrabromid $C_{16}H_{28}Br_4O_2$ bildet sich, wenn man die Säure in Brom einträgt, und das Gemisch dem Sonnenlicht aussetzt; dabei erleidet ein Theil derselben eine tiefer gehende Zersetzung; es entwickelt sich viel Bromwasserstoff und nach dem Auflösen in Alkohol und langsamen Verdunsten desselben erhält man neben hellgelben Krystallblättchen des Tetrabromids einen dunkelbraunen, nicht krystallisirenden Körper.

Monobrompalmitolsäure $C_{16}H_{27}BrO_2$ bildet sich bei Einwirkung

von alkoholischer Kalilauge in der Siedhitze auf das Bromid der Monobromhypogäsäure $C_{16}H_{29}Br_3O_2$. Verf. hat die Säure nur in unreinem Zustand als eine dunkelbraune in Alkohol und Aether lösliche Masse erhalten, die schwerer als Wasser ist und bei 31° schmilzt.

Durch *Oxydation der Palmitolsäure mit rauchender Salpetersäure* entstehen drei Körper: Eine Säure $C_{16}H_{28}O_4$, welche Verf. Palmitoxylsäure nennt, Korksäure $C_8H_{14}O_4$, und ein Körper $C_8H_{14}O_3$, den Verf. Korksäurealdehyd nennt. Für die Bildung derselben giebt Verf. die Gleichung:

$$2C_{16}H_{28}O_2 + 7O = C_{16}H_{28}O_4 + C_8H_{14}O_4 + C_8H_{14}O_3.$$

Die Palmitoxylsäure betrachtet Verf. als das zunächst entstehende Product, das sich aber noch höher oxydire und dabei in 2 Theile zerfalle. — Zur Darstellung lässt man zu Palmitolsäure tropfenweise rauchende Salpetersäure fliessen; die ersten Tropfen bewirken das Schmelzen der Säure, welches man durch gelindes Erwärmen befördert, die nachfolgenden Portionen wirken sehr heftig ein, die Masse wird grünlich und erstarrt, wenn sie etwas abgekühlt wird. Man erwärmt abermals und setzt dann etwas rascher Salpetersäure zu, bis sich selbst nach einem grössern Zusatz keine rothen Dämpfe mehr entwickeln. Das Product kocht man zuerst mit Wasser aus, lässt erkalten, bringt den sich abscheidenden gelblichen Körper auf's Filter und wäscht so lange mit kaltem Wasser aus, bis dieses nicht mehr sauer reagirt und beim Verdampfen keinen Rückstand mehr lässt. Der Rückstand auf dem Filter enthält die Palmitoxylsäure und den Korksäurealdehyd, das Filtrat und Waschwasser die Korksäure, die sich beim Eindampfen und Abkühlen daraus in kleinen Krystallen absetzt. Die mit kaltem Wasser etwas gewaschene Säure krystallisirt bei langsamem Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung in ziemlich dicken nadelförmigen Krystallen, die sehr schwer in kaltem, leicht dagegen in kochendem Wasser und in Alkohol löslich sind. Den Schmelzpunct fand Verf. constant bei 129°, während Arppe 140° angiebt[1]). Verf. hat die Säure und das Silbersalz analysirt.

Korksäurealdehyd. Die in kaltem Wasser unlösliche Masse löst man in heissem Alkohol; beim Erkalten scheidet die Lösung sich in zwei Theile, in eine heller gelbe Lösung und eine darunter befindliche dunkler gelbe ölige Schicht. Man trennt die beiden Flüssigkeiten, erwärmt den untern Theil sehr gelinde, bis sämmtlicher Alkohol verdunstet ist; es bleibt Korksäurealdehyd, noch etwas mit fester Säure verunreinigt als dunkelgelbe, zähe, ölige Masse. Zur Reinigung erhitzt man denselben mit etwas Wasser in einer Retorte, durch deren Tubulus vermittelst eines bis auf den Boden reichenden Glasrohres Wasserdämpfe geleitet werden. Der Aldehyd geht mit den Wasserdämpfen über als ein auf dem Wasser schwimmendes Oel; er wird in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und dieser im Vacuum verdampft.

1) Verschiedene ältere Angaben schwanken zwischen 120 und 128°; vergl. Gmelin's Handb. 6, 565. L.

So erhält man ein hellgelbes dünnflüssiges Oel von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, das auch in Aether löslich ist, und bei 202° unter theilweiser Zersetzung siedet. Auf Platinblech erhitzt bräunt es sich zuerst und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle. Die Analyse ergab die Formel $Є_8H_{14}Ѳ_3$. — Lässt man Brom unter Wasser auf den Aldehyd wirken, so verschwindet nach einigen Tagen die Farbe des Broms. Durch Verseifen mit Kalihydrat und Zersetzung mit Salzsäure wird dann eine Masse erhalten, die aus heissem Wasser in kleinen Nadeln von Aussehen und Schmelzpunct der Korksäure krystallisirt.

Palmitoxylsäure $Є_{16}H_{28}Ѳ_4$. Die obere Schicht der alkoholischen Lösung liefert beim Verdunsten in der Kälte diese Säure in kleinen gefärbten Krystallflimmerchen, welche, durch Auspressen und Umkrystallisiren aus wenig heissem absolutem Alkohol gereinigt, helle schimmernde gelbliche Blättchen liefern. Die Säure ist ziemlich schwierig zu erhalten; kühlt man bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Palmitolsäure ab; so beträgt die Ausbeute nur etwa 1—2 Proc. des verbrauchten Rohmaterials; am reichlichsten, vielleicht 7—8 Proc., erhält man sie, wenn man bei der Oxydation etwas erwärmt. Sie schmilzt bei 67°, löst sich leicht in absolutem Alkohol und Aether. Das Silbersalz $Є_{16}H_{27}Ѳ_4Ag$ entsteht beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Säure und allmäligem Zusatz von Ammoniak als weisser körniger Niederschlag, der in Alkohol fast, in Aether ganz unlöslich ist, sich am Licht dunkelviolett färbt, beim Reiben elektrisch wird und 150° ohne Zersetzung erträgt.

Oxyhypogäsäure $Є_{16}H_{30}Ѳ_3$ bildet sich bei Einwirkung von Wasser und Silberoxyd auf das Bibromid der Hypogäsäure nach der Gleichung:

$$Є_{16}H_{30}Br_2Ѳ_2 + Ag_2Ѳ = Є_{16}H_{30}Ѳ_3 + 2AgBr,$$

wurde aber vom Verf. nicht rein erhalten, sondern nur verunreinigt mit der nachstehend erwähnten Dioxypalmitinsäure. Das Bibromid wurde mit überschüssigem frisch gefälltem Silberoxyd zusammengerieben, der Brei nach einigen Stunden mit noch mehr Wasser übergossen und mehrere Tage lang gekocht, bis sich kein Bromsilber mehr bildete. Das gebildete oxyhypogäsaure Silber scheidet durch Erhitzen mit Salzsäure die Säure als Oel ab, das auf der Flüssigkeit schwimmt und nach dem Erkalten und mehrmaligen Waschen mit Wasser fest wird. Durch Lösen in Alkohol und Verdunsten desselben bei gelinder Wärme, schliesslich im Vacuum erhält man eine weisse, bei 34° schmelzende Masse.

Dioxypalmitinsäure $Є_{16}H_{32}Ѳ_4$ bildet sich durch Wasseraufnahme aus der Oxyhypogäsäure beim Kochen mit Alkalien, in geringer Menge auch beim Kochen mit Silberoxyd nach der Gleichung:

$$Є_{16}H_{30}Ѳ_3 + H_2Ѳ = Є_{16}H_{32}Ѳ_4.$$

Zur Darstellung kocht man Oxyhypogäsäure 24 Stunden lang mit Kalilauge, scheidet die Säure durch Salzsäure ab, wäscht sie mit

Wasser aus, und löst sie in heissem Alkohol. Bei langsamem Verdunsten desselben erhält man die Säure in kleinen, blendend weissen Krystallblättchen, die bei 115° schmelzen, in Alkohol und Aether löslich sind. — Das Baryumsalz $(\mathrm{C_{16}H_{31}O_4})_2\mathrm{Ba}$ fällt durch eine alkoholische Lösung von essigsaurem Baryum aus einer Lösung der Säure in Ammoniak, die mit etwas Alkohol verdünnt ist, als weisser Niederschlag, der in heissem Alkohol schwer, in kaltem fast unlöslich ist; beim Verdunsten des Alkohols bleibt es in schneeweissen Körnern.

Gaidinsäure. Nach Caldwell und Gössmann (Ann. Ch. Pharm. 99, 307) entsteht durch salpetrige Säure aus der Hypogäsäure die mit derselben isomere Gaidinsäure. Eine weit bessere Ausbeute an Gaidinsäure als bei Anwendung von salpetriger Säure erhält man, wenn man Hypogäsäure vorsichtig mit gewöhnlicher Salpetersäure so lange erwärmt, bis eine Entwicklung von Untersalpetersäuredämpfen eintritt, sodann die Masse sofort mit kaltem Wasser abkühlt. Nach dem Erstarren schmilzt man zur Entfernung aller Salpetersäure mehrere Male durch heisses Wasser um, löst in Alkohol und lässt an einem kalten Ort krystallisiren; die Krystalle werden ausgepresst und umkrystallisirt. Die Säure schmilzt bei 39°, ist in Alkohol und Aether löslich. Sie nimmt wie die Hypogäsäure 2 At. Brom auf, liefert aber damit ein krystallisirendes Bibromid, welches mit alkoholischer Kalilauge ebenfalls Palmitolsäure giebt; doch muss man hierbei bedeutend höher erhitzen. Verf. hat die Säure und deren Natriumsalz analysirt; letzteres ist frei von Krystallwasser, im übrigen bereits von Caldwell und Gössmann beschrieben. — Bei der Darstellung der Gaidinsäure nach der beschriebenen Methode entsteht gleichzeitig ein stickstofffreies Oel, welches wahrscheinlich die nämlichen Oxydationsproducte enthält, die bei Behandlung der Hypogäsäure mit salpetriger Säure entstehen.

Ueber die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf die Nitrile.

Von C. Engler.

In meiner Habilitationsarbeit habe ich mich u. A. mit der Untersuchung der Einwirkung des Broms auf die Nitrile beschäftigt und habe dort die Ansicht ausgesprochen, dass die Körper, welche ich erhielt, Verbindungen gebromter Nitrile mit Bromwasserstoff seien. Zugleich sprach ich die Vermuthung aus, dass die Nitrile sich mit Bromwasserstoff verbinden könnten.[1]

Zur Begründung dieser Vermuthung stellte ich directe Versuche an und liess Bromwasserstoff auf Propionitril (Cyanäthyl) sowohl, als auch auf Benzonitril (Cyanphenyl) einwirken.

---

1) „De nonnullis recentioribus typi ammoniaci conjunctionibus." Halle, August 1866. S. 25 u. 26. J. A. diese Zeitschr. N. F. 3, 20.

Während ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, erschien die Arbeit von A. Gautier (Compt. rend. 63, 920; Ann. Ch. Pharm. 142, 289; d. Z. N. F. 3, 14), in welcher derselbe Verbindungen des Propionitrils mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff beschrieb, sowie auch die Angabe machte, dass er das Verhalten der Cyanide des Aethyls und Methyls gegen Bromwasserstoff studiren wolle. Da ich aber die vorliegende Arbeit als Fortsetzung meiner früheren Untersuchungen über die Nitrile betrachte, so glaube ich, trotzdem Herr Gautier sich im Augenblick mit der Untersuchung des Verhaltens der Nitrile gegen Bromwasserstoff beschäftigt, berechtigt zu sein, die Resultate meiner Untersuchungen zu veröffentlichen, um so mehr, da ich bei meinen Untersuchungen mehr nur darauf ausging einerseits zu constatiren, dass die Nitrile sich mit Bromwasserstoff zu verbinden im Stande seien, und dann das Verhalten dieser Verbindungen gegen Wasser in Vergleich zu bringen mit dem der bromwasserstoffsauren Verbindungen gebromter Nitrile.

Propionitril und Bromwasserstoff. Leitet man trockne Bromwasserstoffsäure im Ueberschuss durch Propionitril (aus Cyankalium und ätherschwefelsaurem Kali bereitet), so erwärmt sich dasselbe beträchtlich, schon in der Wärme bildet sich ein krystallinischer Niederschlag und beim Erkalten erstarrt es zu einer krystallinischen, gelblichen Masse. Erhitzt man diese Masse unter beständigem Durchleiten von Bromwasserstoff einige Grade über ihren Schmelzpunct, so sublimirt dieselbe und setzt sich in dem vorgelegten Kühlgefäss, das vollkommen trocken sein muss, in Form eines krystallinischen Ueberzuges an.

Zur Analyse dieser Verbindung leitete ich nach der Sublimation kurze Zeit Wasserstoffgas durch das Sublimationsgefäss, um dadurch die überschüssige Bromwasserstoffsäure wegzunehmen, und brachte die Substanz möglichst rasch in trockne Gefässe. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel $N\Theta_3H_5 2HBr$[1]) übereinstimmen.

Das zweifach bromwasserstoffsaure Propionitril schmilzt zwischen 50 und 55° C und fängt bei wenig höherer Temperatur an zu sublimiren. Es zersetzt sich nur sehr langsam an trockner Luft, sehr rasch dagegen an feuchter.

Durch Zersetzung von $N\Theta_3H_5 2HBr$ mit Wasser bildet sich neben Bromammonium *Propionsäure* nach der Gleichung:

$$N\Theta_3H_5 2HBr + 2H_2\Theta = NH_4Br + \left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + HBr.$$

Die Trennung der Propionsäure von dem Bromammonium und der Bromwasserstoffsäure führte ich durch Destillation des Zersetzungsproductes und Behandeln des dadurch erhaltenen Destillates mit frisch gefälltem Silberoxyd aus. Wenn man bis beinahe zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt, so krystallisirt beim Erkalten aus dem Filtrat das

1) Dieselbe Verbindung entsteht, wie ich neuerdings bemerkte, als Nebenproduct bei der Einwirkung von Brom auf Propionitril.

Silbersalz in Form von blättrigen Krystallen aus. Eigenschaften und Zusammensetzung dieses Salzes lassen keinen Zweifel, dass die entstandene Säure Propionsäure ist.

Benzonitril und Bromwasserstoff. Ganz auf entsprechende Weise wie das zweifach bromwasserstoffsaure Propionitril stellte ich eine Verbindung von Benzonitril mit Bromwasserstoff dar. Die Analyse der neuentstandenen Verbindung ergiebt, dass dieselbe als zweifach bromwasserstoffsaures Benzonitril $N\Theta_7H_5 2HBr$ anzusehen ist.

In ihren Eigenschaften unterscheiden sich die Verbindungen des Propionitrils und Benzonitrils mit Bromwasserstoff sehr wenig von einander. Beide sind sehr hygroskopisch, indem sie sich dabei zersetzen und Dämpfe von Bromwasserstoff ausstossen. Der Schmelzpunct des bromwasserstoffsauren Benzonitrils liegt bei circa 70° C.

Die Zersetzung, welche das bromwasserstoffsaure Benzonitril durch Wasser erleidet, verläuft in anderer Weise als die gleiche des bromwasserstoffsauren Propionitrils. Es entsteht dabei, wie ich durch Analyse nachwies, *Benzamid* und Bromwasserstoffsäure. Immer bildet sich nebenbei auch etwas Benzonitril.

Diese Zersetzung des bromwasserstoffsauren Benzonitrils hat demnach am meisten Aehnlichkeit mit derjenigen, welche die bromwasserstoffsauren Verbindungen gebromter Nitrile erleiden.

$$N\Theta_7H_5 2HBr + H_2\Theta = N\left\{\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta \\ H_2\end{matrix}\right. + 2HBr.$$

Für das erste Stadium der Zersetzung der bromwasserstoffsauren gebromten Nitrile mit Wasser gab ich folgende Gleichung:

$$N\Theta_3H_4BrHBr + H_2\Theta = N\left\{\begin{matrix}\Theta_3H_4Br\Theta \\ H_2\end{matrix}\right. + HBr.$$

Durch die oben beschriebenen Versuche kann man die von mir über die Constitution der Verbindungen, welche durch Einwirkung von Brom auf die Nitrile entstehen, ausgesprochene Ansicht (Ann. Ch. Pharm. 142, 68), wonach dieselben als bromwasserstoffsaure Verbindungen gebromter Nitrile zu betrachten sind, als hinreichend bewiesen betrachten.

22. Juli 1867.

Bildung künstlicher Harze. Von Dr. Barth. — Der Verf. hat Versuche mit Terpentin-, Wachholder- und Lavendelöl ausgeführt. Die dunkelgoldgelben Flüssigkeiten, die aus dem Erhitzen der Oele mit alkoholischer Kalilauge zunächst hervorgehen, wurden auf dem Wasserbade eingedampft, dann der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, und hierauf mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine weiche, gelbe Harzmasse, die auf dem Wasserbade von den letzten Mengen der Kohlenwasserstoffe befreit wurde. Nach 3—4stündiger Einwirkung des Alkalis auf die Oele waren 10—15 Proc. in Harz verwandelt, welches nach einigen Tagen hart, brüchig, colophoniumartig wurde. Vom *Kampher* verharzt sich bei dieser Behandlung gleichfalls ein Theil ziemlich leicht, und man erhält von solchem Kampherharz immer eine Quan-

tität, wenn man nach Berthelot's Vorschrift Camphinsäure darzustellen versucht. Es ist goldgelb, wird nach längerem Verweilen bei 90—100° völlig geruchlos, und bleibt lange weich und zähe. Das Terpentinöl- und Lavendelölharz hat die Formel $C_{20}H_{30}O_3$, das Wachholderöl- und Kampherharz: $C_{20}H_{30}O_2$. Die Terpenharze werden von Kalihydrat nur schwer angegriffen und langsam oxydirt. Die Oxydationsproducte sind vornehmlich niedere Glieder aus der Fettsäurereihe, und, wie sich bei neueren Versuchen gezeigt hat, der Camphresinsäure Schwanert's ähnliche Verbindungen.
(Innsbruck, April 1867. (Akad. z. Wien 1867.)

Ueber das Vorkommen flüchtiger Fettsäuren in der Galle. Von Dr. J. Dogiel. — Wird die Galle durch Zusatz von Barytwasser von Schleim u. s. w. befreit und durch Kochen mit Barythydrat zersetzt und die Cholsäure und der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat destillirt, so geht eine nach Buttersäure riechende, saure Flüssigkeit über, auf welcher weisse, schaumähnliche Häutchen schwammen. Das Destillat wurde nun entweder mit Barytwasser gesättigt, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt, die Flüssigkeit aufgekocht und zur Krystallisation eingedampt; oder das Destillat wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt, eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure nochmals destillirt und die Säuren in die Barytsalze übergeführt.

Aus der Lösung der Barytsalze krystallisirten zuerst farblose, in kaltem Wasser und in Weingeist leicht lösliche Prismen aus, deren Lösung beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure den Geruch nach Essigsäure entwickelte; die Krystalle selbst gaben beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure den Geruch nach Essigäther; auf Zusatz von wenig Eisenchloridlösung färbte sich die Lösung derselben blutroth. Nach diesen Reactionen und der Form des Barytsalzes waren diese Krystalle als essigsaures Baryum zu betrachten. Die Analyse bestätigte dies.

Nach dem essigsauren Baryum krystallisirte beim Concentriren der übrigen, fortwährend nach Buttersäure riechenden Flüssigkeit im Exsiccator ein Salz in Tafeln und kurzen Prismen aus, das sich, wenn es auf Wasser geworfen wurde, unter kreisenden Bewegungen löste, auf Zusatz von Chlorcalcium und Schwefelsäure auf der Oberfläche ölige Tropfen abschied und wie ein Gemisch von Essig- und Buttersäure roch.

Aus der Analyse folgt, dass das Salz propionsaures Baryum war. Hiernach ist in der frischen Ochsengalle Essigsäure und Propionsäure vorhanden.

Fast alle Forscher schreiben nun die Gegenwart der niederen Glieder der Fettsäurereihe im Darminhalt und in den Fäces der Gährung des Zuckers zu. Nach den mitgetheilten Thatsachen aber kann dies wenigstens nicht die einzige Quelle derselben sein und ein Theil derselben stammt sicher aus der Galle. In dieser können sie aber in zweierlei Form enthalten sein, entweder nämlich als Salze, oder als Glyceride; die Glyceride wären dann beim Kochen der Galle mit Barythydrat in die Salze umgewandelt worden. Zur Entscheidung dieser Frage hat der Verf. frische Rindsgalle durch Abdampfen im Wasserbad concentrirt und den noch flüssigen Rückstand oft mit frischen Portionen Aether geschüttelt, den Aether von der Galle getrennt und abdestillirt. Der Aether hinterliess dabei eine schwach gelbe, den eigenthümlichen Moschusgeruch der Galle im hohen Grade darbietende, an Cholesterin reiche krystallinische Masse, welche durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilösung verseift wurde. Bei der Destillation der wässerigen Lösung der rohen Seife mit verdünnter Schwefelsäure gingen Essigsäure und Propionsäure über, so dass man wohl mit Recht annehmen darf, die Galle habe (Tri-) Acetin und Propionin enthalten. Neben diesen Fetten kommen indess auch die Salze der beiden fraglichen Säuren in der Galle vor, wie man sich durch Destillation der entfetteten Galle mit Schwefelsäure überzeugen kann. Da es nicht gelang, der Galle durch Schütteln mit Aether alles Fett zu entziehen, auch wenn der Aether sehr

oft erneuert wurde, so muss man die Galle zur Trockne bringen, den Rückstand in absolutem Alkohol lösen, die Lösung nach und nach mit Aether fällen, die ätherisch-alkoholische Lösung abgiessen, den Niederschlag wieder in Alkohol lösen, die Lösung nochmals mit Aether fällen und dieses Verfahren mehrmals wiederholen. Zuletzt wurde der Niederschlag in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, wobei nicht unerhebliche Mengen flüchtiger Fettsäuren übergingen, so dass die aus den Salzen stammenden Säuren an Menge sicher nicht geringer sind, als die sich aus den Fetten bildenden.

Die Abhandlung wurde auf Veranlassung des Dr. Huppert ausgeführt. (Zeitschr. f. Biologie 1867, 113.)

Ueber die Einwirkung von Wasser auf Kohlenhydrate bei erhöhter Temperatur. Von O. Loew. — Wird Rohrzucker mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 160° erhitzt, so findet vollständige Zersetzung statt. Es entsteht Kohlensäure und Kohlenstoff scheidet sich ab. Fast die Hälfte des im angewandten Zucker enthaltenen Kohlenstoffs wird so abgeschieden. Der schwarze Röhreninhalt hat stark saure Reaction und bei der Destillation mit Wasser geht Ameisensäure über. Eine kleine Menge Huminsäure bildet sich ebenfalls bei dieser Reaction. Wird Zucker mit Alkohol auf dieselbe Temperatur erhitzt, so bleibt er ganz unverändert. Auch beim Erhitzen mit Barytwasser auf 170° findet keine Zersetzung statt, sondern es bilden sich nur schöne Nadeln von Zuckerbaryt. — Andere Kohlenhydrate werden durch Wasser in derselben Weise zersetzt. Stärke, Gummi oder Milchzucker liefern, wenn sie 5 Stunden mit Wasser auf 170° erhitzt werden, ebenfalls Ameisensäure, Kohlensäure und Kohle, Gummi giebt die grösste Menge Kohlensäure und zugleich entsteht eine eigenthümliche, in Wasser wenig, aber in Alkohol und Aether leicht lösliche Säure, welche der Verf. genauer untersuchen will. (Sill. Am. J. [2] 43, 371.)

Notiz über die Synthese der Ameisensäure und unterschwefligen Säure. Von A. Dupré. — Ameisensäure und unterschweflige Säure sind sehr ähnlich constituirt und können durch dieselbe synthetische Reaction erhalten werden. Wendet man bei dem Versuch von Kolbe statt der Kohlensäure schweflige Säure an, so entsteht unterschwefligsaures Natron.

$$2H_2ƟƟ_3 + 2Na = ƟHNaƟ_2 + ƟHNaƟ_3 + H_2Ɵ$$
$$2H_2SƟ_3 + 2Na = SHNaƟ_2 + SHNaƟ_3 + H_2Ɵ$$

Werden statt der feuchten Gase, wässerige Lösungen derselben angewandt und lässt man auf diese Natriumamalgam einwirken, so erfolgt die Reaction noch rascher. Die Bildung der unterschwefligen Säure unter diesen Umständen liess sich voraussehen, da dieselbe Säure, wie bekannt, bei der Einwirkung von Zink auf schweflige Säure entsteht. Der Verf. hat die letztere Reaction auch zur Synthese der Ameisensäure versucht, aber ohne Erfolg. Freilich wurde der Versuch nur bei gewöhnlicher Temperatur angestellt und es ist daher möglich, dass man ein besseres Resultat erhält, wenn man die wässerige Lösung der Kohlensäure mit Zink in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. — Darauf wurde die Bildung der Ameisensäure durch Einwirkung von kohlensaurem Alkali auf Kohle versucht, welche der Bildung der unterschwefligen Säure aus schwefligsaurem Alkali und Schwefel analog ist. Bei 12—60 stündigem Erhitzen von sorgfältig gereinigter und ausgeglühter Holz- oder Weinsteinkohle mit kohlensaurem Natron oder Kali in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° und nachheriger Destillation der von der Kohle abgegossenen klaren Lösung mit Schwefelsäure wurden deutliche Spuren von Ameisensäure im Destillat erhalten. Um jeden Einwurf bezüglich der Reinheit der angewandten Kohle zu begegnen, hat der Verf. den Versuch mit Gaskohle, die durch Glühen im Luft- und Chlorstrom sorgfältig gereinigt war, wiederholt. Das Erhitzen mit der reinen Soda-

lösung geschah in einem innen versilberten Papin'schen Digestor und wurde 2—14 Tage fortgesetzt. Die erhaltene klare alkalische Lösung lieferte ebenfalls deutlich nachweisbare Spuren von Ameisensäure. Versuche, bei denen die Kohle und das kohlensaure Natron einzeln im Digestor mit Wasser erhitzt wurden, lieferten keine Ameisensäure. (Chem. Soc. J. 5, 291.)

Oxydation der Ameisensäure. Von E. Th. Chapman. — Bei der alten Darstellungsweise der Ameisensäure durch Oxydation von Stärke, Zucker u. s. w. findet immer eine sehr heftige Reaction statt und es entsteht nur eine kleine Menge Ameisensäure. Wird die Reaction gemässigt, so ist die Ausbeute noch geringer. So liefert z. B. das Glycerin bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure entweder Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser, oder Kohlensäure und Wasser allein. Das Auftreten oder Nichtauftreten von Ameisensäure hängt ganz von der Concentration der angewandten Lösung ab. Mit einer verdünnten Lösung bei ziemlich niedriger Temperatur entsteht keine Ameisensäure, mit einer concentrirten Lösung wird eine ziemlich grosse Menge erhalten. Es scheint hiernach, als ob die Ameisensäure im Status nascendi von der Chromsäure zerlegt wird, aber auch in freiem Zustande wird sie davon vollständig oxydirt. Der Verf. hat eine abgewogene Menge von ameisensaurem Baryt mit verdünnter Chromsäurelösung bei sehr gelinder Wärme behandelt und auf die früher beschriebene Weise (s. diese Zeitschr. N. F. 3, 308 und 379) die Menge der gebildeten Kohlensäure und des verbrauchten Sauerstoffs quantitativ bestimmt. Die erhaltenen Zahlen lassen keinen Zweifel, dass auf diese Weise eine vollständige Oxydation der Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser stattfindet. (Chem. Soc. J. 5, 289.)

Ueber die Bereitung und Zusammensetzung der Schiessbaumwolle. Von F. A. Abel. — Um die explosivste Schiessbaumwolle im Grossen darzustellen, hat der Verf. nach dem von v. Lenck angegebenen Verfahren mit nur geringen Abänderungen gearbeitet. Der Verf. theilt alle seine Beobachtungen, namentlich in Betreff der bei dieser Darstellung unbedingt nöthigen Vorsichtsmassregeln sehr genau und ausführlich mit[1]). Die so erhaltene Schiessbaumwolle hält nach dem Trocknen an der Luft durchschnittlich 2 Proc. Wasser zurück und hinterlässt etwa 1 Proc. Asche. Sie ist in Aether und Alkohol so gut wie unlöslich. Alkohol zieht daraus nur etwas weniger als 1 Proc. einer stickstoffhaltigen, sauren Substanz aus, die durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die harzigen und fremden Bestandtheile der angewandten Baumwolle entstanden ist. Der in Aether und Alkohol lösliche, aber in Alkohol unlösliche Theil variirt zwischen 1 und 2 Proc. und besteht aus Schiessbaumwolle, die sich der vollständigen Umwandlung in das explosivste Product entzogen hat. — Die Bestimmung von Ꞓ und H lässt sich auf die gewöhnliche Weise nicht ausführen, sie gelingt indess, wenn man die Schiessbaumwolle in einem ausserordentlich fein vertheiltem Zustande mit einer sehr grossen Menge von chromsaurem Blei oder fein vertheiltem Kupferoxyd so innig wie möglich mischt, lange Schichten von Kupferoxyd und metallischem Kupfer vorlegt und sehr sorgfältig erhitzt. Die Kohlenstoffbestimmung wurde auch in der Weise ausgeführt, dass man die abgewogene und darauf mit Wasser befeuchtete Schiessbaumwolle in 8—10 Stücken, die je 12 Millimeter von einander entfernt waren, in das eine Ende einer langen Verbrennungsröhre brachte, den übrigen Theil der Röhre mit Kupferoxyd und Kupfer füllte und dann die einzelnen Stücke in einem Luftstrom langsam verbrannte. Bei einer dritten Reihe von Versuchen wurde die angefeuchtete Schiessbaumwolle in einer zugeschmolzenen Röhre für sich zersetzt und dann unter Erhitzen im Luft- und Sauerstoff-

---

1) Der Raum dieser Zeitschrift gestattet uns nicht, darauf näher einzugehen. F.

strom die Gase langsam durch eine zweite, mit Kupferoxyd und Kupfer gefüllte glühende Röhre geleitet. Der Stickstoff wurde nach der Methode von Dumas bestimmt. Die bei einer sehr grossen Anzahl von Analysen erhaltenen Zahlen stimmen sehr gut mit der Formel $C_6H_7(NO_2)_3O_5$. Diese Formel wurde bestätigt gefunden durch die nach Liebig's Methode ausgeführte Bestimmung des Verhältnisses zwischen Kohlensäure und Stickstoff, die bei der Oxydation auftreten, ferner durch die Bestimmung der durch Reduction mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat regenerirten Baumwolle und endlich durch die Bestimmung der Gewichtszunahme der Baumwolle bei ihrer Umwandlung in Schiessbaumwolle. (Chem. S. J., 5, 310.)

Ueber das Verhalten von Zink und Zinkoxyd gegen Kochsalz. Von A. Siersch. — Um Sudpfannen vor Oxydation zu wahren, bedient man sich vielfach des sogenannten Zinkschutzes. Man wendet verzinkte Abdampfgefässe an oder giesst Zink in die Nietfugen. Schon seit längerer Zeit ist es bekannt, dass dieses Zink angegriffen, oxydirt wird und allmälig verschwindet.

Ausführliche Versuche haben nun nachgewiesen, dass Zink in Kochsalzlösung gestellt unter Wasserstoffentwicklung Wasser zerlegt und dabei entstandenes Zinkoxyd zum Theil gelöst wird, *wodurch das dem menschlichen Organismus so schädliche Metall in das Kochsalz gelangt.* Es giebt die mit Zink in Berührung gewesene Kochsalzlösung von ungelöstem Zinkoxyd abfiltrirt mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ferrocyankalium ganz deutliche Reaction auf eine Zinkverbindung. Krystallisirt man durch Eindampfen, so erhält man stark zinkhaltiges Kochsalz, während beim Verdunsten über Schwefelsäure fast das ganze Zink in der Lösung bleibt. Beim raschen Concentriren dieser Mutterlauge erhält man Salz, worin deutlich Krystalle von Chlorzinknatrium wahrgenommen werden können, während beim langsamen Verdunsten nur Würfel von Kochsalz zurückbleiben.

Dieses Doppelsalz von Chlorzinknatrium wurde vom Kochsalz durch Weingeist getrennt und dieses dadurch wie durch bloses Fällen mit Salzsäure zinkfrei erhalten. Nach dem Glühen zinkhaltigen Salzes geht das Doppelsalz beim Behandeln mit Wasser in Lösung, es bleibt aber noch etwas Zinoxyd zurück, was auf Gegenwart noch einer andern löslichen Zinkverbindung, von Zinkoxyd, Natrium und Kohlensäure, schliessen lässt.

Die Menge Zink, welche von der Kochsalzlösung aufgenommen wird, bleibt dieselbe, ganz gleich, ob man erhitzt und lange Zeit kocht oder ob die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Im ersteren Falle wird nur mehr unlösliches Zinkoxyd gebildet.

Versuche, die in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt wurden, beweisen, dass die Gegenwart an Luft für die Bildung der löslichen Zinkverbindung nicht durchaus nöthig ist.

Zinkoxyd mit Kochsalzlösung in Berührung löst sich um so rascher je frischer gefällt dasselbe ist und wird sowohl von kalter als erwärmter Kochsalzlösung aufgenommen. Am meisten ist dies der Fall bei starker Concentration. (Akad. z. Wien. 1867, 67.)

Ueber die Zusammensetzung der vom Vulcan auf Santorin ausgestossenen Gase. Von Janssen. — Der Verf. hat die Flammen des Vulcans auf Santorin spectralanalytisch untersucht und darin Natrium, Wasserstoff und, wie es scheint, Kupfer, Chlor und Kohlenstoff nachgewiesen. (Compt. rend. 64, 1303.)

Ueber die Substitutionsproducte des Toluols.

Von F. Beilstein und A. Kuhlberg.

Isomere Trichlortoluole. Von den 4 der Theorie nach möglichen Isomeren $C_7H_5Cl_3$ [1]:

$$C_6H_2Cl_3(CH_3),\ C_6H_5(CCl_3),\ C_6H_3Cl_2(CH_2Cl),\ C_6H_4Cl(CHCl_2)$$

sind die beiden ersten schon bekannt. Das erste ist *Trichlortoluol* und ist zuerst von Limpricht rein dargestellt. Man erhält es leicht und in beliebiger Menge rein, sobald man Toluol, bei Gegenwart von Jod, mit der erforderlichen Menge Chlor behandelt. Es siedet bei 235° und schmilzt bei 76°. Nach Janasch geht es durch Behandeln mit Chromsäure in *Trichlordracylsäure* $C_6H_2Cl_3(CO.HO)$ über.

$C_6H_5(CCl_3)$ ist das zuerst von Schischkoff und Roesing, hierauf von Limpricht genauer untersuchte *Benzotrichlorid.* Es tauscht in den meisten Reactionen seine *drei* Atome Chlor aus.

Dichlorobenzylchlorid $C_6H_3Cl_2(CH_2Cl)$ entsteht, indem man in mit Jod versetztes *Benzylchlorid* $C_6H_5(CH_2Cl)$ Chlor einleitet, oder zweckmässiger, indem man *Dichlortoluol* $C_6H_3Cl_2(CH_3)$ in der Siedehitze mit Chlor behandelt. Siedet ohne Zersetzung bei 241°. Es enthält *ein* Chloratom lose gebunden. Kocht man es z. B. mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kalium, so scheidet sich rasch KCl ab und es entsteht *essigsaures Dichlorobenzyl* $C_6H_3Cl_2(CH_2.C_2H_3O_2)$.

Gechlortes Benzylalchlorid $C_6H_4Cl(CHCl_2)$ bildet sich, indem man in mit Jod versetztes Benzylalchlorid (Bittermandelöl-Chlorid) Chlor einleitet, oder zweckmässiger indem man in Chlortoluol in der Siedehitze anhaltend Chlor einleitet. Siedet ohne Zersetzung bei etwa 221°. Es enthält nur *ein* Chloratom fester gebunden. Kocht man es z. B. mit Chromsäurelösung, so entsteht leicht *Para-Chlorbenzoësäure*:

$$C_6H_4Cl(CHCl_2) + O + H_2O = C_6H_4Cl(CO.HO) + 2HCl$$

Die isomeren Verbindungen $C_7H_5Cl_3$ haben demnach folgende Siedepuncte:

$C_6H_2Cl_3(CH_3)$;	$C_6H_3Cl_2(CH_2Cl)$;	$C_6H_4Cl(CHCl_2)$;	$C_6H_5(CCl_3)$
235°	241°	221°	218°

Benzylal-Chlorid $C_6H_5(CHCl_2)$ löst sich in concentrirter Salpetersäure unter Bildung einer öligen Nitroverbindung, die nicht ohne Zersetzung siedet. Beim Behandeln mit Chromsäure geht dieselbe merkwürdigerweise in *Nitrobenzoësäure* über, während doch das analoge *gechlorte Benzylalchlorid Para-Chlorbenzoësäure* liefert. Da Bittermandelöl direct aus Benzoësäure erhalten werden kann, so ist also hiermit ein Weg aufgefunden, um aus Benzoësäure nicht nur die *normale* Reihe der Substitutionsproducte darzustellen, sondern auch die Parallelreihe der *Para-Nitrobenzoësäure.* Wir haben deshalb das

[1] C = 12; O = 16.

Nitro-Bittermandelöl genauer untersucht, uns aber überzeugt, dass dasselbe bei der Oxydation nur *Nitrobenzoësäure* liefert. Wir erinnern daran, das Zinin's dritte isomere *Nitrobenzoësäure* ebenfalls aus einem Derivat des Bittermandelöls entsteht.

Die im Methyl des Toluols enthaltenen Elemente üben natürlich einen bestimmten Einfluss aus auf die Stellung von Cl oder NO_2 im aromatischen Kern. Offenbar wird hier der Weg zu suchen sein, die isomeren Benzoëderivate einzeln darzustellen. Behandelt man z. B. *Benzonitril* $C_6H_5(CN)$ mit rauchender Salpetersäure, so entsteht Gerand's *Nitrobenzonitril,* das vollkommen identisch ist mit dem Nitril der Nitrobenzoësäure, welches sich leicht durch Behandeln des Amids der Nitrobenzoësäure mit PCl_5 bildet. — Lässt man auf dieses Nitril Zinn und Salzsäure einwirken, so erhält man kein *Amido-Nitril* $C_6H_4(NH_2)(CN)$, sondern aus der Flüssigkeit krystallisirt sofort das bekannte *Doppelsalz* von *salzsaurer Amidobenzoësäure* mit *Zinnchlorür:* $C_6H_7NO_2.HCl + SnCl_2$.

Löst man *Nitrobenzoë-Nitril* in Alkohol, sättigt mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff und erwärmt, so scheidet sich viel Schwefel aus. Man verdunstet die Flüssigkeit, zieht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus, versetzt mit überschüssigem Ammoniak und schüttelt mit Aether. In der wässerigen Flüssigkeit war *Amidobenzoësäure* enthalten, der Aether hinterliess nach dem Verdunsten ein gelbes, in Wasser und Salzsäure leicht lösliches Oel. Vielleicht Amidobenzoë-Nitril.

Die interessanten Resultate, welche wir bei der Untersuchung der isomeren *Tetrachlortoluole* erhalten haben, werden wir in einer folgenden Abhandlung mittheilen.

St. Petersburg, im Juli 1867.

Untersuchungen über die Isomerie in der Acetylenreihe.

Von Reboul und Truchot.

(Compt. rend. 65, 73.)

Um eine mit dem Diallyl isomerische Verbindung zu erhalten, haben die Verf. die Versuche von Caventou (Compt. rend. 1864, diese Zeitschr. 1864, 670), welche ihnen ganz unbekannt geblieben waren, wiederholt und dieselben Resultate erhalten. Der Siedepunct des gebromten Hexylens $C_6H_{11}Br$ wurde bei 138°, das spec. Gewicht bei 15° = 1,17, der Siedepunct des Hexoylens bei 76—80° und das spec. Gewicht desselben bei 13° = 0,71 gefunden. Bringt man das mit einer Kältemischung abgekühlte Hexoylen mit so viel Brom zusammen, bis die Farbe des letzteren nicht mehr sofort verschwindet, wäscht das Product mit Wasser und trocknet es, so erhält man ein

Oel, welches nahezu die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}Br_2$ hat, und welches sich mit mehr Brom langsam und nicht ohne Entwicklung von Bromwasserstoffsäure zu einem flüssigen Tetrabromür vereinigt. Das von Bauer aus dem Diamylenbromür $(C_5H_{10})_2Br_2$ erhaltene Rutylen hat augenscheinlich eine ähnliche Constitution wie das Diallyl. Es ist $\left.\begin{matrix}C_5H_9\\C_5H_9\end{matrix}\right\}$ und demnach nicht mit dem Hexoylen, sondern mit dem Diallyl homolog. Um den mit dem Hexoylen homologen Kohlenwasserstoff zu erhalten, haben die Verf. zuerst Decylen nach der Methode von Pelouze und Cahours aus dem Decylwasserstoff des amerikanischen Petroleums dargestellt, dieses mit 2 At. Brom verbunden, dann mit alkoholischem Kali 1 Mol. BrH fortgenommen und das *Monobromdecylen* $C_{10}H_{19}Br$ durch fractionirte Destillation gereinigt. Es ist eine farblose, aber sich allmälig bräunende Flüssigkeit von 1,109 spec. Gewicht bei 15°, deren Siedepunct bei ungefähr 215° liegt. Durch sechsstündiges Erhitzen dieser Verbindung mit dem dreifachen Volumen einer heiss gesättigten Lösung von alkoholischem Kali in zugeschmolzenen Röhren auf 180° wurde ein Gemenge von unverändertem Bromdecylen, dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ und einem gemischten Aether $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ erhalten. Der Kohlenwasserstoff, welcher viel flüchtiger als die beiden andern Verbindungen ist, wurde durch fractionirte Destillation isolirt. Er ist leichter als Wasser, riecht schwach zwiebelartig und siedet bei ungefähr 165°, also einige Grade höher als das Decylen. Beim Behandeln mit Brom in einer Kältemischung, bis die Farbe des Broms bleibt, liefert er ein flüssiges Bromür $C_{10}H_{18}Br_2$, welches sich mit mehr Brom langsam und unter Freiwerden von Bromwasserstoff zu einem dickflüssigen, schweren Liquidum vereinigt, dessen Analyse die Formel $C_{10}H_{18}Br_4$ ergab. Zwischen dem Siedepunct dieses Kohlenwasserstoffes, den die Verf. *Decenylen* nennen (165°), und dem des Rutylens (150°) findet nahezu dieselbe Differenz statt, wie zwischen denen des Hexoylens (76—80°) und des Diallyls (59°).

Dritte Abhandlung über die durch Electrocapillarwirkung verursachten chemischen Erscheinungen.

Von Becquerel.

(Compt. rend. 65, 51.)

Die in den beiden früheren Abhandlungen[1]) vom Verf. beschriebenen Erscheinungen werden bewirkt durch die vereinten Wirkungen der Affinitäten, der Molecularattraction und der Electricität. Es ist

1) Vergl. diese Zeitschr. N. F. 3, 374 u. 455 F.

sehr leicht den Einfluss der Electricität nachzuweisen. Man bedient sich dazu des in der ersten Abhandlung beschriebenen Apparates mit der gespaltenen Röhre. Wenn man in jede der beiden Flüssigkeiten die Enden eines Kupferdrahtes eintaucht, entsteht eine einfache electrochemische Kette, die aus zwei durch den Spalt auf einander wirkenden Flüssigkeiten und einem Kupferdraht besteht. Das Ende des Drahtes, welches sich in der alkalischen Lösung befindet, ist der positive Theil, das andere, welches sich mit Kupfer überzieht, der negative. Es findet Bildung von unterschwefligsaurem und salpetersaurem Natron statt und in kurzer Zeit ist die Lösung des salpetersauren Kupfers zersetzt. Während dieser Reactionen dient der Spalt nur dazu, die Berührung der beiden Flüssigkeiten zu vermitteln und den electrischen Strom, der durch diese Reaction und durch die chemische Wirkung des Sulfürs auf das Kupfer erzeugt wird, fortzupflanzen. Man bemerkt keine Spur von metallischem Kupfer, weder im Innern des Spaltes noch auf den Theilen der inneren Röhrenoberfläche, welche den Spalt umgeben. Nimmt man aber den Kupferdraht weg und entfernt damit jede metallische Leitung, so erfüllt sich der Spalt und die innere Wand der Röhre sofort mit kleinen Kupferkrystallen. Bei Abwesenheit des Kupferdrahtes versehen demnach gewisse Theile des Spaltes dessen Functionen. Die Säule besteht dann aus zwei Lösungen und den Wänden des Spaltes, in welchen die Lösungen durch Capillarwirkung eindringen. Die beiden Lösungen befinden sich ausserhalb und in der Mitte des Spaltes in einem verschiedenen Molecularzustand und das genügt, wie der Verf. vor langer Zeit schon nachgewiesen hat, um eine electrische Kette ohne Metall zu bilden.

Um die reducirende Wirkung zu verlängern, kann man den Plattenapparat (s. diese Zeitschr. N. F. 3, 455) so einrichten, dass die Flüssigkeit gezwungen wird in den Capillarraum, wo die Reduction stattfindet, einzudringen. Man bringt zu dem Zweck in der Mitte einer 1 Cm. dicken und 7—8 Cm. breiten Krystallplatte eine 5 Mm. weite Durchbohrung an, befestigt an die eine Seite dieser Oeffnung mit Mastic eine Glasröhre, deren Höhendurchmesser etwas mehr als 1 Decimeter beträgt und legt auf die andere Seite eine Glasplatte, welche mit Fäden an die Krystallplatte befestigt wird. Der Capillarraum befindet sich dann zwischen der Krystall- und Glasplatte. Um diesen Raum zu füllen und die Luft daraus zu vertreiben, füllt man die Röhre vor dem Eintauchen des Apparates in die Schwefelnatriumlösung mit der Metalllösung. Es bildet sich dann nachher um die Platten herum sogleich ein Wulst von Schwefelkupfer, welches den Austritt der Metalllösung verhindert und die Reactionen erleichtert. Häufig kommt es hierbei aber vor, dass die Metalllösung sich nicht gleichmässig über die Oberfläche der Platten ausbreitet, weil hier oder da noch Luft oder fremde Körper vorhanden sind. Um die Reductionswirkung gleichförmig zu machen, braucht man jedoch nur auf die Glasplatte ein Gold- oder Platinblättchen zu legen. Auf diese Weise fügt man zu dem durch Capillarwirkung erzeugten Effect noch den hinzu, der durch

die Kette entsteht, welche die beiden Lösungen und das Metall bilden und man kann so, wie bei der galvanischen Vergoldung, ein Metall auf das andere niederschlagen. Es gelang so Nickel auf Gold und Kupfer auf Silber niederzuschlagen.

Wenn man die Lösung von Einfach-Schwefelnatrium durch kaustisches Kali oder Natron ersetzt, so findet keine Metallreduction statt, sondern es setzen sich nur auf der inneren Wand der Röhre, die die Metalllösung z. B. $Cu2(NO_3)$ enthält, sehr kleine Krystalle von Kupferoxydhydrat und darauf schwarzes wasserfreies Oxyd ab, welches einen ziemlich dicken Wulst auf dem Spalt und um denselben herum bildet. Dieselben Erscheinungen treten bei einfachen electrochemischen Apparaten auf, wenn der Strom nur eine geringe Intensität hat. — Eine Lösung von Traubenzucker in Natronlauge reducirt in dem Glasplattenapparat aus einer Lösung von salpetersaurem Kupfer das Metall nur schwierig und langsam und dieses schlägt sich auf die Ränder der Platten in ausserordentlich dünnen und sehr glänzenden Schichten nieder. — Concentrirte Kochsalzlösung und salpetersaures Kupfer geben in dem Apparat mit der gespaltenen Röhre einen Wulst von sehr kleinen Krystallen, die wahrscheinlich Kupferoxydhydrat sind.

Bringt man in die gespaltene Röhre eine Lösung von saurem kohlensaurem Alkali und taucht sie in irgend eine concentrirte oder nicht concentrirte Säure, so dringt die Säure durch den Spalt und zersetzt das Alkalisalz, aber niemals findet Kohlensäureentwicklung in dem äusseren Gefäss statt. Die Lösung des kohlensauren Alkalis dringt demnach nicht durch den Spalt hindurch. In dem Apparat mit Pergamentpapier (diese Zeitschr. N. F. 3, 455) zeigt sich dieselbe Erscheinung; wenn man nachher die Säure verdunstet, bleiben kaum Spuren von Salzen zurück. — Bringt man in die Röhre Wasser, welches mit Lackmus blau gefärbt ist, so färben sich gleichfalls, beim Eintauchen in Säuren, nicht diese, sondern nur die innere Lösung roth.

Ausser Pergamentpapier hat der Verf. zur Trennung der Flüssigkeiten auch sehr fein zerriebenes Glas oder Quarz, feinen Sand und Gips angewandt, so dass die Zwischenräume die Cappillarräume bilden. Der Sand oder das feine Quarzpulver wurde in Röhren gebracht, die an der einen Seite mit einem Stückchen Leinewand verschlossen waren, so dass sie eine 4—5 Centim. hohe Scheidewand zwischen der in die Röhre gegossenen Metalllösung und der äusseren Schwefelnatriumlösung bildeten. Fast alle Metalle wurden dadurch aus ihren Lösungen reducirt, das Kupfer aus der Nitratlösung in Form von Dendriten, in der ganzen Höhe der Sandsäule, ebenso Gold, Silber, Kobalt, Nickel u. s. w. Eine Lösung von gleichen Theilen salpetersaurem Silber und Kupfer liefert anfänglich nur Silber in Dendriten oder Blättchen, das Kupfer wird erst lange nachher reducirt. — Die Natur der Wände der Capillarräume scheint keinen Einfluss auf die Metallreduction auszuüben, denn diese findet auch statt, wenn man bei dem Glasplattenapparat zwischen die Platten ein Stück Papier bringt oder wenn man die eine Platte mit einer dünnen Firnissschicht überzieht.

Ueber das Amylen- und das Propylenplatinchlorür.

Von Karl Birnbaum.

In der Notiz, welche ich über das Aethylenplatinchlorür gab (diese Zeitschr. N. F. 3, 388), führte ich an, dass ich Versuche angestellt habe, um Homologe des Aethylens mit Platinchlorür zu verbinden. Zunächst suchte ich die entsprechende Methylenverbindung zu bekommen. Da das Methylen in freiem Zustande nicht bekannt ist, schlug ich den Weg ein, den Zeise zur Darstellung der Aethylenverbindung benutzte und kochte eine Lösung von Platinchlorid in Methylalkohol. Das Platinchlorid wurde dabei vollständig in Platinchlorür übergeführt, aber das Platinchlorür verband sich nicht mit einem Kohlenwasserstoffe. Der Methylalkohol wirkt also auf Platinchlorid anders als der Aethylalkohol, es lag jedoch nicht in der Richtung meiner Untersuchungen, die Reaction näher zu studiren. — Ein besseres Resultat erhielt ich bei dem Versuche, das Propylen mit Platinchlorür zu verbinden; es ist mir gelungen diese beiden Körper direct zu einander zu addiren. Zur Darstellung des Propylens benutzte ich das von Markownikoff vorgeschlagene Verfahren. Durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf eine wässerige Lösung von Glycerin erhielt ich Propyljodür und durch Behandlung dieses Körpers mit alkoholischer Kalilauge Propylengas. Das Gas wurde in demselben Apparate, den ich zur Darstellung der Aethylenverbindung benutzte, durch eine Lösung von Platinchlorür in Salzsäure geleitet. Dabei traten dieselben Erscheinungen auf, wie ich sie bei der Wirkung des Aethylens auf Platinchlorür beschrieben habe. Die mit Propylen gesättigte Lösung wurde mit Chlorkalium versetzt und vorsichtig eingedampft. Zuerst kamen wieder Krystalle von Kaliumplatinchlorür, nachher aber gelbe Nadeln einer Verbindung, die beim Erhitzen auf dem Platinblech ein mit stark russender Flamme verbrennendes Gas ausgab. Durch Umkrystallisiren dieser Nadeln bekam ich citrongelbe tafelförmig ausgebildete Krystalle, die demselben Krystallsystem angehörten, wie das Aethylenkaliumplatinchlorür und die sich in allen Beziehungen dieser Verbindung ähnlich verhielten. Mit Ammoniak gab die Lösung des Salzes einen gelben flockigen Niederschlag, beim Kochen der wässerigen Lösung zersetzte sich die Verbindung unter Abscheidung eines schwarzen, zum grössten Theil aus metallischem Platin bestehenden Niederschlages u. s. w. Die Analyse endlich bewies, dass diese gelben Krystalle *Kaliumpropylenplatinchlorür* waren mit der Formel $PtCl_2.\Theta_3H_6.KCl + H_2O$.

Um die Amylenverbindung des Platinchlorürs zu bekommen, schüttelte ich zunächst eine salzsaure Lösung von Platinchlorür mit Amylen, das ich mir durch Destillation von Amylalkohol mit Chlorzink dargestellt hatte. Die beiden Flüssigkeiten aber mischten sich nicht und blieben auch ohne Wirkung auf einander, als ich sie in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erwärmte. Eine vollständige Mischung erreicht man leicht, wenn man das Platinchlorür in alkoholischer Salz-

säure auflöst und dann Amylen zusetzt. Das Gemisch wurde in einer gut verschlossenen Flasche im Wasserbade einige Zeit erwärmt und, als die zuerst weinrothe Farbe der Flüssigkeit in braunroth übergegangen war, der Inhalt der Flasche mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium geschüttelt. Das überschüssige Amylen schied sich ab und wurde von der wässerigen Flüssigkeit, die das Platin aufgenommen hatte, getrennt. Letztere war braungelb gefärbt; auf dem Platinblech verdampft hinterliess sie eine braune Masse, die mit stark russender Flamme verbrannte; mit Ammoniak gab sie einen gelben Niederschlag, alles Zeichen, dass das Platinchlorür mit dem Amylen combinirt war. Beim Eindampfen über Schwefelsäure gab die Lösung orangerothe warzenförmige Krystalle. Beim Trocknen an der Luft aber zerfielen diese Krystalle zu einem hellrothen Pulver, das wieder in Wasser gelöst, rothe Nadeln von Kaliumplatinchlorür lieferte. Es scheint somit das Amylen mit dem Platinchlorür direct sich zu vereinigen, die Verbindung zerlegt sich aber sehr leicht in ihre Bestandtheile. Es fragte sich nun, ob ich nicht bei der Anwendung der Zeise'schen Methode eine beständigere Verbindung erhielte. Platinchlorid wurde in Amylalkohol gelöst und die Lösung zuerst längere Zeit in einer Retorte, die mit einem aufsteigenden Kühler verbunden war, gekocht, nachher der Amylalkohol abdestillirt. Das Destillat reagirte stark auf Salzsäure und enthielt viel Valeraldehyd, ein Zeichen, dass das Platinchlorid in der vermutheten Weise auf den Amylalkohol eingewirkt hatte. In der Retorte hatte sich nur wenig metallisches Platin abgelagert, die Lösung war dunkelbraun und klar. Durch Schütteln mit einer gesättigten Chlorkaliumlösung wurde ihr das Platin entzogen. Es bildete sich dabei an der Grenze zwischen dem abgeschiedenen Amylalkohol und der wässerigen Lösung ein krystallinischer Niederschlag, der in möglichst wenig warmen Wasser gelöst aus der filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten sich wieder abschied in Form von glänzenden gelben Blättchen, dem Jodblei ähnlich. Grössere Krystalle von dieser Verbindung zu erhalten ist mir nicht gelungen; beim langsamen Verdunsten einer Lösung gesteht das Ganze zu einem Krystallbrei von den eben erwähnten gelben Blättchen. Dieses Amylensalz ist nun in seinem ganzen Verhalten wieder dem Aethylensalz ganz ähnlich. Nur trübt sich die wässerige Lösung desselben beim Kochen nicht. Die gelbe Flüssigkeit wird beim Kochen roth, das Amylen tritt dabei aus und reines Kaliumplatinchlorür kann man nachher aus der Lösung erhalten. Dieses *Kaliumamylenplatinchlorür* hat die Zusammensetzung $PtCl_2.\text{Є}_5H_{10}.KCl + H_2\text{Θ}$.

Versuche das Platinchlorür direct mit Kohlenoxyd, dem Analogon des ölbildenden Gases, zu verbinden, gaben ein negatives Resultat. — Ebenso führten Versuche nicht zum Ziel, die ich anstellte, um von dem ebenfalls vieratomigen Zinn ähnliche Verbindungen wie von dem Platin zu erhalten. Zinnchlorür absorbirt das Aethylengas nicht und dem Zinnchlorid wird durch Kochen mit Alkohol kein Chlor entzogen.

Carlsruhe, chem. Laborat. d. Polytechnicums. Juli 1867.

Ueber einige Doppelsalze des Platinchlorids.

Von Karl Birnbaum.

Unter der grossen Anzahl von bekannten Platindoppelchloriden fehlen noch die, in welchen das Platinchlorid mit den schwerlöslichen oder unlöslichen Chlormetallen verbunden ist, so namentlich mit Chlorblei, Chlorsilber und Quecksilberchlorür. Es schien mir nicht ohne Interesse, diese Verbindungen zu studiren, besonders zu untersuchen, ob das Platinchlorid die Löslichkeit dieser Chlormetalle vergrössert.

Bleiplatinchlorid. In einer concentrirten möglichst neutralen Lösung von Platinchlorid löst sich Chlorblei mit grösster Leichtigkeit auf, namentlich, wenn man die Flüssigkeit etwas erwärmt. Die Farbe des Platinchlorids bleibt dadurch unverändert. Beim Eindampfen der Lösung erhält man orangerothe cubische Krystalle, von denen leider die Krystallform ihrer Zerfliesslichkeit wegen nicht bestimmt werden konnte. Sie verwittern über Schwefelsäure zu einem hellgelben Pulver, in Wasser und Alkohol sind sie sehr leicht löslich. Die Analyse führte zu der Formel: $Pb.Pt.Cl_6 + 4H_2\Theta$. Es ist interessant, dass bei der grossen Aehnlichkeit, die sonst das Blei mit dem Baryum hat, auch die Platindoppelchloride beider Metalle in ihrer Zusammensetzung wieder ganz einander entsprechen.

Silberammoniumplatinchlorid. Chlorsilber löst sich in reichlicher Menge in einer concentrirten Lösung von Platinchlorid auf, beim Eindampfen liefert aber diese Lösung nur wieder farblose Krystalle von Chlorsilber, während das Platinchlorid als zerfliessliche Masse diese farblosen Krystalle umgiebt. Durch die Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Platinchlorid erhält man, wie Commaille gezeigt hat, eine Platinchlorürverbindung. Es blieb mir so nur übrig zu versuchen, ob ich nicht die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak anwenden könnte, um eine Combination von Chlorsilber mit Platinchlorid zu bekommen. Fügt man eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber zu einer möglichst neutralen Lösung von Platinchlorid, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher Platin und Silber enthält, aber nicht von bestimmter Zusammensetzung erhalten werden konnte, es war immer mehr oder weniger Platinsalmiak in dem Niederschlage enthalten. Diese gleichzeitige Abscheidung von Platinsalmiak lässt sich leicht dadurch verhüten, dass man auch das Platinchlorid in ammoniakalischer Lösung anwendet. Fügt man zu einer ganz neutralen Lösung von Platinchlorid einen grossen Ueberschuss von Ammoniak, so bleibt die Lösung klar und gelb und enthält zunächst Platinchlorid-Ammoniak. In der Kälte verändert sich die Flüssigkeit langsam, in Verlauf von einigen Stunden wird sie farblos und enthält dann die Chlorverbindungen von Platinbasen. Zu einer ganz frisch dargestellten Lösung von Platinchlorid in Ammoniak setzte ich nun eine ebenfalls ammoniakalische Lösung von Chlorsilber, jedoch so, dass das Platinchlorid im Ueberschuss blieb. Es entstand sofort ein gelber kör-

niger Niederschlag, der rasch auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde, bis dieses Wasser nicht mehr gelb gefärbt wurde. Die ganz klar und gelb ablaufende Flüssigkeit trübte sich bei längerem Stehen an der Luft und es schied sich allmälig ein weisser Niederschlag ab, offenbar eine Silberverbindung des Chlorids einer Platinbase. Der auf dem Filter gesammelte gelbe Niederschlag zeigte sich unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch. Er wurde über Schwefelsäure getrocknet, bis er ein constantes Gewicht besass und dann zeigte die Analyse die Zusammensetzung: $2NH_3 + 2AgCl + PtCl_4 + H_2\Theta$. Ob das Ammoniak mit dem Chlorsilber oder dem Platinchlorid verbunden war, liess sich nicht bestimmen, der Wassergehalt der Verbindung spricht aber entschieden nicht dafür, die oben beschriebene Verbindung als ein Silberammoniumsalz anzusehen. In Wasser ist das Salz ganz unlöslich, am Licht schwärzt es sich sehr langsam. Bei 100° verliert es nur das Wasser, bei höherer Temperatur zersetzt es sich so, dass ein Gemisch von Chlorsilber und metallischem Platin zurückbleibt. Schon in der Kälte wird das Ammoniak durch Kalilauge ausgetrieben. Dass ich es wirklich mit einer Platinchloridverbindung und nicht etwa mit dem Chlorsilberdoppelsalz einer Platinbase zu thun hatte, zeigte das Verhalten des gelben Pulvers gegen kohlensaures Natron. Mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, zersetzt sich das Salz in der Art, dass alles Silber und ein Theil des Platins in Form eines schmutzig gelben Niederschlags sich abscheiden, der grösste Theil des Platins aber geht mit gelber Farbe in Lösung und diese Lösung giebt, nachdem sie mit Salzsäure angesäuert, mit Salmiak einen gelben Niederschlag von Platinsalmiak.

Quecksilberchlorür löst sich in Platinchlorid nicht auf. Das Platinchlorid nimmt aus dem Quecksilberchlorür Quecksilberchlorid auf unter Abscheidung der Hälfte des Quecksilbers. Aus der Lösung krystallisirt beim Eindampfen eine grosse Menge von Quecksilberchlorid aus, schliesslich bleibt eine dunkelbraune, sehr zerfliessliche, nicht krystallinische Masse zurück, welche Platinchlorid und Quecksilberchlorid enthält. Löst man diese Masse in Wasser und fügt Ammoniak zu, so fällt ein hellgelber Niederschlag, der Quecksilber, Platin und Ammoniak enthält. Die Analyse dieses Niederschlags führte jedoch zu keinen übereinstimmenden Zahlen, offenbar war in dem Niederschlage eine grosse Menge des unlöslichen Quecksilberpräcipitats enthalten.

Carlsruhe, Juli 1867.

Ueber einige Doppelsalze des schwefligsauren Uranids.

Von L. Scheller.

Berthier (Ann. de Chim. et de Phys. 1843, 7, 76), versuchte das Uran von anderen Metallen dadurch zu trennen, dass er die Lösung der verschiedenen Metalle mit schwefligsaurem Ammonium kochte, das Uran scheidet sich dann in Form eines unlöslichen Sulfits ab. Die Zusammensetzung dieses Niederschlages studirte Berthier nicht und auch Girard (Ann. Ch. Pharm. 81, 366), der direct schweflige Säure und Uranoxyd mit einander verband und dadurch nachwies, dass die schweflige Säure dieses Oxyd nicht zu desoxydiren vermag, begnügte sich einfach mit der Bestätigung von Berthier's Angaben. Der von Berthier beschriebene Niederschlag enthält Ammoniak; bei der grossen Neigung des Uranids, Doppelsalze zu bilden, kann es nicht auffallen, dass hier ein Ammoniumdoppelsalz entsteht. Es war nun nicht ohne Interesse die Zusammensetzung dieser und ähnlicher Verbindungen zu studiren.

Um reine Verbindungen zu erhalten, verfuhr ich in folgender Weise: Nach Malaguti's Methode, durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Urannitrat und Auswaschen des Rückstandes, dargestelltes Uranidoxyd[1]) wurde in Wasser suspendirt und durch dieses Wasser schweflige Säure geleitet, bis alles klar gelöst war. Erwärmt man diese Lösung für sich, so scheidet sich Girard's schwefligsaures Uran ab; setzt man aber zu der klaren kalt bereiteten Lösung saure schwefligsaure Alkalien, so entstehen sofort krystallinische grünlich gelbe Niederschläge, deren vollständige Abscheidung durch Erwärmen befördert wird. Ich stellte so das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz dar und fand diese bei der Analyse der Formel entsprechend: $\text{UK.HS}\Theta_6$, $\text{UNa.HS}\Theta_6$ und $\text{UNH}_4\text{.HS}\Theta_6$. Ueber Schwefelsäure getrocknet enthalten die Salze noch 1—2 Mol. Wasser. Alle drei Salze sind in Wasser schwer löslich, am löslichsten das Natriumsalz. Alle drei lösen sich aber reichlich in schwefliger Säure auf. Wenn man dieses Ammoniumdoppelsalz nach Berthier zur Trennung von anderen Metallen benutzen will, muss man wenigstens so lange kochen, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach schwefliger Säure riecht, aber auch dann ist die Trennung noch ungenau wegen der geringen Löslichkeit des Uransalzes in Wasser.

Carlsruhe, chem. Laborat. d. Polytechnicums. Juli 1867.

---

1) Uranid = $\overset{\text{VI}}{\text{U}}$ = 240 (nach Weltzien).

Ueber einige Derivate des Xylols und des synthetisch dargestellten Dimethylbenzols.

Von Rudolph Fittig.

(Nachr. v. d. königl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen. 1867, 365.)

Vor einigen Jahren erhielt ich bei einer gemeinschaftlich mit Dr. Glinzer ausgeführten Untersuchung (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 4), durch Einführung von Methyl in das Toluol einen Kohlenwasserstoff C_8H_{10}, der als *Methyltoluol* $C_7H_7(CH_3)$ oder *Dimethylbenzol* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ betrachtet werden muss. Diese Verbindung besass die grösste Aehnlichkeit mit dem gleich zusammengesetzten Xylol des Steinkohlentheers, aber bei einigen Substitutionsproducten zeigte sich doch eine nicht unwesentliche Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften von den gleich zusammengesetzten und auf dieselbe Weise dargestellten Xylolderivaten. Ueber die letzteren Verbindungen besitzen wir indess nur einige kurze Angaben von Beilstein, die eine ganz genaue Vergleichung des synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffs mit dem im Steinkohlentheer vorkommenden nicht zulassen. Die folgenden Versuche, welche im hiesigen Laboratorium von den Herren W. Ahrens und L. Mattheides ausgeführt wurden, hatten den Zweck, einerseits unsere Kenntniss des Xylols zu erweitern und andererseits endgültig zu entscheiden, ob der durch Synthese erhaltene Kohlenwasserstoff vollständig identisch oder nur isomerisch mit dem Xylol ist. Herr Mattheides hat zu dem Zweck eine grössere Menge des Methyltoluols auf die bekannte Weise dargestellt. In Betreff der Nitroverbindungen wurden alle von Glinzer und mir früher gemachten Angaben bestätigt gefunden. Rauchende Salpetersäure allein verwandelt den Kohlenwasserstoff in der Wärme rasch in eine feste Masse, welche aus zwei isomeren Dinitroverbindungen besteht, die sich durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol trennen lassen. Die schwerer lösliche Verbindung krystallisirt in zolllangen, farblosen, bei 123,5° schmelzenden Nadeln, die leichter lösliche in glänzenden durchsichtigen, sehr regelmässig ausgebildeten monoklinischen Krystallen, deren Schmelzpunct bei 93° liegt. Das Xylol liefert bei gleicher Behandlung nur eine, ebenfalls bei 93° schmelzende Dinitroverbindung, welche aber in Blättern oder Nadeln krystallisirt. Wir haben vergeblich versucht, dieselbe durch sehr häufiges Umkrystallisiren und sehr langsames Verdunsten der Lösung in denselben monoklinen Formen, wie die Methyltoluolverbindung zu erhalten. — Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Methyltoluol sehr rasch in eine Trinitroverbindung verwandelt, die aus heissem Alkohol in glänzenden, farblosen, genau bei 137° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Xylol lässt sich ebenso leicht in die Trinitroverbindung verwandeln, aber diese ist völlig verschieden von der Methyltoluolverbindung. Sie ist in heissem Alkohol weit schwieriger löslich, krystallisirt daraus in viel kleineren

und dünneren Blättchen oder Nadeln und schmilzt erst bei 176—177°, also um 39—40° höher. Wir haben diese Verbindung direct aus dem durch fractionirte Destillation abgeschiedenen Xylol, dann aus dem durch Destillation der Xylolschwefelsäure erhaltenen und endlich auch aus dem bei der Darstellung des Aethylxylols aus dem Bromxylol regenerirten Xylol dargestellt und immer genau dieselben Eigenschaften beobachtet. — Sehr auffallend zeigt sich die Verschiedenheit der Nitroverbindungen auch bei der Reduction. Die Xylolverbindungen gehen dabei sehr leicht in gut characterisirte beständige Basen über, während die Nitroverbindungen des Methyltoluols fast sämmtlich sehr veränderliche und deshalb äussert schwierig rein zu erhaltende Basen liefern. Nur aus der bei 123,5° schmelzenden Dinitroverbindung konnte eine gut characterisirte Base erhalten werden.

Nitroamidoxylol $C_8H_8(NO_2)(NH_2)$ wurde aus dem Dinitroxylol mit Schwefelammonium erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in rothgelben, monoklinen Krystallen, die bei 122—123° schmelzen, in heissem Wasser sehr schwer, in kaltem fast gar nicht löslich sind. Das *salzsaure Salz* $C_8H_8(NO_2)NH_2,HCl$ bildet kleine hellgelbe, leicht lösliche Krystalle, das *schwefelsaure Salz* $2[C_8H_8(NO_2)NH_2]H_2SO_4$ feine, glänzende, garbenförmig gruppirte, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Das *oxalsaure Salz* $2[C_8H_8(NO_2)NH_2]H_2C_2O_4$ krystallisirt in farblosen, büschelförmig vereinigten Krystallen.

Nitroamidomethyltoluol $C_8H_8(NO_2)NH_2$ wurde aus der bei 123,5° schmelzenden Dinitroverbindung mit Schwefelammonium erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen, goldgelben Nadeln, die bei 96° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt sublimiren. Das *salzsaure Salz* $C_8H_8(NO_2)NH_2,HCl$ ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Diamidoxylol $C_8H_8(NH_2)_2$ wurde aus dem Dinitroxylol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bereitet. Die freie Base ist in Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Sie krystallisirt aus Wasser in feinen, farblosen Prismen, die sich am Lichte färben und bei 152° unter Bräunung schmelzen. Das *salzsaure Salz* $C_8H_8(NH_2)_2,2HCl$ ist in Wasser sehr leicht löslich, scheidet sich aus dieser Lösung aber auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in farblosen, monoklinen Prismen ab. Das *schwefelsaure Salz* $C_8H_8(NH_2)_2,H_2SO_4$ krystallisirt in Prismen, ist in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer löslich und wird aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol als weisses Pulver gefällt.

Dibromxylol $C_8H_8Br_2$. Nach den Versuchen des Herrn Ahrens erhält man diese Verbindung leicht, wenn man ein in der Kälte bereitetes Gemisch von 1 Mol. Xylol mit 2 Mol. Brom einige Zeit stehen lässt und die Verbindung dann auf die gewöhnliche Weise durch Waschen mit Natronlauge, Destillation und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Es krystallisirt aus Alkohol in grossen farblosen, perlmutterglänzenden Blättern, die bei 69° schmelzen und bei 255—256° unzersetzt destilliren. In siedendem Alkohol ist es leicht, in kaltem schwie-

riger löslich. Rauchende Salpetersäure löst es in der Wärme leicht auf und verwandelt es in *Nitrodibromxylol* $C_8H_7(NO_2)Br_2$, welches aus Alkohol in langen, farblosen, bei 108° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Dibrommethyltoluol $C_8H_8Br_2$ wurde von Herrn Mattheides auf dieselbe Weise, wie die vorige Verbindung, dargestellt. Es ist äusserlich durchaus nicht vom Dibromxylol zu unterscheiden, aber der Schmelzpunct liegt bei 72°, also um 3° höher als der der Xylolverbindung. Diese Differenz ist gering, aber sehr scharf nachweisbar. Die Versuche mit den beiden Verbindungen wurden gleichzeitig ausgeführt, beide wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, bis sich der Schmelzpunct durchaus nicht mehr änderte und darauf beide Schmelzpunctbestimmungen an demselben Thermometer von verschiedenen Beobachtern mit verschiedenen Proben ausgeführt und immer das nämliche Resultat erhalten. Gegen rauchende Salpetersäure verhält sich das Dibrommethyltoluol genau so wie das Dibromxylol, aber die Nitroverbindung, welche sonst dieselben Eigenschaften besitzt, schmilzt bei 112°, also wieder 4° höher als die entsprechende Xylolverbindung.

Alle diese Thatsachen machen es unzweifelhaft, dass der synthetisch dargestellte Kohlenwasserstoff etwas verschieden von dem Xylol ist. Ueber die mögliche Ursache dieser Verschiedenheit habe ich mich schon früher (Ann. Ch. Pharm. 139, 189) ausgesprochen. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass auch die Oxydationsproducte beider Kohlenwasserstoffe geringe Verschiedenheiten von einander zeigen würden. Das Xylol liefert bekanntlich mit verdünnter Salpetersäure Toluylsäure und mit Chromsäure Terephtalsäure. Das Methyltoluol geht, wie ich früher fand, beim Behandeln mit Chromsäure ebenfalls in Terephtalsäure über, die von der aus Xylol dargestellten nicht zu unterscheiden ist, aber die Terephtalsäure, die nicht schmilzt und nicht krystallisirt, besitzt keine hinreichend characteristische Eigenschaften, um die Wahrnehmung kleiner Verschiedenheiten zu gestatten. Besser characterisirt ist die Toluylsäure. Ich habe deshalb Herrn Mattheides veranlasst, das Methyltoluol auch mit verdünnter Salpetersäure zu oxydiren. Die dabei gebildete Säure besass indess nach vollständiger Reinigung dieselben Eigenschaften und genau denselben Schmelzpunct (176°) wie die Säure aus Xylol. — Es scheint demnach die Verschiedenheit beider Kohlenwasserstoffe nur dann hervorzutreten, wenn man andere Körper an die Stelle von Wasserstoff einführt.

Zur näheren Kenntniss des Xylol's hat Herr Ahrens noch die folgenden Verbindungen dargestellt und untersucht.

Parabromtoluylsäure $C_8H_7BrO_2$ entsteht bei der Oxydation des Monobromxylols mit Chromsäure. Sie ist sehr schwer löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol, weniger leicht in kaltem. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in kleinen weissen Krystallen ab. Sie schmilzt bei 205—206°, ist ohne Zersetzung flüchtig und sublimirt in kleinen Nadeln.

Das *Baryumsalz* $Ba2(C_8H_6BrO_2) + 4H_2O$ krystallisirt in farb-

losen Nadeln, die in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem weniger löslich sind.

Das *Calciumsalz* $\text{Ca}2(\text{C}_8\text{H}_6\text{BrO}_2) + 3\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in langen farblosen, baumartig verästelten Nadeln und ist in Wasser weit löslicher als das Barymsalz.

Das *Silbersalz* $\text{Ag},\text{C}_8\text{H}_6\text{BrO}_2$ ist ein in Wasser unlöslicher farbloser Niederschlag, der sich am Lichte schwärzt.

Der *Aethyläther* $\text{C}_2\text{H}_5,\text{C}_8\text{H}_6\text{BrO}_2$ ist ein farbloses, angenehm riechendes Liquidum, welches in Wasser unlöslich ist, bei ungefähr 275° unzersetzt siedet und bei — 5° krystallinisch erstarrt.

Nitroparabromtoluylsäure $\text{C}_8\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{BrO}_2$ entsteht bei sehr gelindem Erwärmen der vorigen Säure mit rauchender Salpetersäure. Krystallisirt aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, in kleinen, nicht sehr schön ausgebildeten Krystallen, die bei 175—176° unter Bräunung schmelzen.

Das *Baryumsalz* $\text{Ba}2(\text{C}_8\text{H}_5[\text{NO}_2]\text{BrO}_2) + 3\text{H}_2\text{O}$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in prachtvollen, farblosen Nadeln.

Das *Calciumsalz* $\text{Ca}2(\text{C}_8\text{H}_5[\text{NO}_2]\text{BrO}_2) + 3\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich aus Wasser in warzenförmig gruppirten Krystallen aus.

Paradibromtoluylsäure $\text{C}_8\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_2$ wurde durch sehr lange fortgesetztes Erhitzen des Dibromxylol's mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure erhalten. Aus ihren Salzen gefällt, bildet sie eine voluminöse, amorphe, der Kieselsäure ähnliche Masse, die in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist. Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen, büschelartig gruppirten Nadeln, die bei 185—186° schmelzen. Ihr *Baryumsalz* bildet leicht lösliche, seidenglänzende Nadeln.

Monobromnitroxylol $\text{C}_8\text{H}_8(\text{NO}_2)\text{Br}$ entsteht beim Behandeln des Monobromxylol's mit rauchender Salpetersäure in der Kälte. Schwere, hellgelbe Flüssigkeit, die am Lichte sich dunkler färbt und bei 260—265° unter theilweiser Zersetzung siedet.

Dixylyl $\left.\begin{matrix}\text{C}_8\text{H}_9\\ \text{C}_8\text{H}_9\end{matrix}\right\}$ wurde aus dem Monobromxylol mit metallischem Natrium erhalten. Trotz aller Vorsichtsmassregeln und mannigfaltiger Modification des Versuches, war die Ausbeute nur eine verhältnissmässig geringe. Immer wurde eine grosse Menge Xylol regenerirt. Das Dixylyl ist eine farblose, opalisirende Flüssigkeit, die bei 290—295° siedet.

Vorläufige Mittheilung über das Isoxylol, einen neuen mit dem Xylol isomerischen Kohlenwasserstoff.

Von Rudolph Fittig.

(Nachr. v. d. königl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen. 1867, 372.)

Das Mesitylen geht, wie ich vor Kurzem (diese Zeitschr. N. F. 2, 518) gefunden habe, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure

in eine prachtvoll krystallisirende Säure $C_9H_{10}O_2$ über, welche ich *Mesitylensäure* nannte. Diese Säure zeigt in jeder Hinsicht das Verhalten der mit der Benzoësäure homologen aromatischen Säuren. Mischt man dieselbe mit dem 3fachen Gewicht Aetzkalk und erhitzt dieses Gemisch, so spaltet sie sich schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ganz glatt nach der Gleichung

$$C_9H_{10}O_2 = C_8H_{10} + CO_2$$

Ist die angewandte Säure chemisch rein, so bilden sich kaum Spuren von Nebenproducten und der entstandene Kohlenwasserstoff, den ich *Isoxylol* nenne, geht schon bei der ersten Rectification über einem Stückchen Natrium vollständig bei 137—138° über. Nach Versuchen, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn J. Velguth ausführte, zeigt das Isoxylol die grösste Aehnlichkeit mit dem Xylol des Steinkohlentheers. Rauchende Salpetersäure verwandelt dasselbe sehr leicht in eine schön krystallisirende Dinitroverbindung, welche ebenso wie das Dinitroxylol krystallisirt und auch genau denselben Schmelzpunct (93°) besitzt. Beim Behandeln mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Isoxylol schon bei gewöhnlicher Temperatur fast vollständig in eine Trinitroverbindung $C_8H_7(NO_2)_3$ verwandelt, welche dem Trinitroxylol im Schmelzpunct (175°), den Löslichkeitsverhältnissen, der Krystallform und allen sonstigen Eigenschaften vollständig gleicht. Ueberschüssiges Brom führt das Isoxylol in der Kälte leicht in eine feste, in schönen Blättchen krystallisirende Dibromverbindung über, die bei 72—73° schmilzt. Alle diese Derivate sind den entsprechenden Xylolverbindungen so ausserordentlich ähnlich, dass es uns bis jetzt unmöglich war, irgend eine Verschiedenheit wahrzunehmen. Trotzdem aber ist das Isoxylol keineswegs identisch mit dem Xylol, denn bei der Oxydation zeigen die beiden Kohlenwasserstoffe ein total verschiedenes Verhalten. Das Xylol geht bekanntlich beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure leicht in Toluylsäure über, das Isoxylol wird unter genau denselben Verhältnissen gar nicht oder doch nur ausserordentlich langsam oxydirt und liefert keine Toluylsäure. Ein Gemisch von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, welches das Xylol rasch in Terephtalsäure verwandelt, wirkt auf das Isoxylol ebenfalls nur langsam ein, oxydirt dasselbe aber nach mehrtägigem Sieden zu einer Säure, welche sich an der Oberfläche der siedenden Oxydationsmischung in prächtigen glänzenden Prismen abscheidet. Man braucht dieselbe nur nach Beendigung der Oxydation abzufiltriren, mit kaltem Wasser zu waschen und aus heissem umzukrystallisiren, so ist sie chemisch rein. Wir nennen diese Säure, weil sie dieselbe Zusammensetzung wie die Phtalsäure und Terephtalsäure hat, *Isophtalsäure*. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich in heissem sehr schwer löslich, in Alkohol leichter löslich. Aus siedendem Wasser krystallisirt sie in zolllangen, äusserst feinen, stark glänzenden und völlig farblosen Nadeln, die erst über 300° schmelzen und sich ohne Schwärzung verflüchtigen lassen. Diese Eigenschaften unterscheiden sie scharf von der Terephtalsäure. Grössere Aehnlich-

keit zeigt sie mit der Phtalsäure, aber auch von dieser ist sie sehr leicht zu unterscheiden. Die Phtalsäure soll nach allen Angaben aus Wasser in Blättchen oder Tafeln krystallisiren und wenn sie sich auch, wie uns directe Versuche zeigten, bei sehr langsamem Erkalten der wässrigen Lösung ebenfalls in Prismen erhalten lässt, so haben diese doch ein ganz anderes Aussehen und sind in heissem Wasser sehr viel leichter löslich, als die haarförmigen Krystalle der Isophtalsäure. Noch deutlicher zeigt sich die Verschiedenheit aber bei den Salzen. Die Baryumsalze der Phtalsäure und Terephtalsäure werden auf Zusatz von Chlorbaryum zu der verdünnten Lösung der Ammoniaksalze gefällt, sie sind selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich. Das *isophtalsaure Baryum* ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt erst aus der auf ein sehr geringes Volumen verdunsteten Lösung in feinen farblosen Nadeln. Ein ähnlicher Unterschied zeigt sich bei den Calciumsalzen. Das *isophtalsaure Calcium* ist viel leichter löslich als die Calciumsalze der beiden isomeren Säuren, wenngleich es weniger löslich als das isophtalsaure Baryum ist. Es scheidet sich beim langsamen Verdunsten in der Wärme in feinen Nadeln auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab und ist in heissem Wasser nicht viel leichter löslich, als in kaltem, denn wenn man die Flüssigkeit, in der sich bei Siedhitze schon Krystalle abgeschieden haben, erkalten lässt, erhält man nur noch eine sehr geringe Menge nadelförmiger farbloser Krystalle. Das in der Hitze abgeschiedene Salz löst sich erst bei längerem Kochen mit einer grösseren Menge Wasser wieder auf und diese Lösung scheidet weder beim Erkalten, noch bei längerem Stehen Krystalle ab. —

Eine mit der Isophtalsäure homologe zweibasische Säure $\mathrm{C_9H_8O_4}$ erhielt Herr von Furtenbach bei langsamer Oxydation der Mesitylensäure neben der von mir früher beschriebenen dreibasischen Trimesinsäure. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Aus siedendem Wasser krystallisirt sie in feinen farblosen Nadeln, die zu baumartig verästelten Gruppen vereinigt sind. Ihr *Baryumsalz* $\mathrm{BaC_9H_6O_4 + H_2O}$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in glänzenden concentrisch gruppirten Nadeln.

Ueber Aesculus Hippocastanum L.

Von Dr. Friedr. Rochleder.

(Akad. z. Wien. 55 [1867].)

Der Verf. stellt folgende Reihen nebeneinander:

Glycol	$= \mathrm{C_4H_6O_4}$	Aesciglycol	$= \mathrm{C_{14}H_{10}O_4}$
Glycolal	$= \mathrm{C_4H_4O_4}$ [1])	Aesciglycolal	$= \mathrm{C_{14}H_8O_4}$

---

1) Glycolal nennt Verf. das Aldehyd der Glycolsäure, isomer mit Essigsäure.

Glycolsäure = $C_4H_4O_6$ Aesciglycolsäure $C_{14}H_8O_6$
Glyoxal = $C_4H_2O_4$ Aesciglyoxal $C_{14}H_6O_4$
Glyoxalsäure = $C_4H_2O_6$[1]) Aesciglyoxalsäure $C_{14}H_6O_6$
Oxalsäure = $C_4H_2O_8$ Aescioxalsäure $C_{14}H_6O_8$

Das Aesciglycol findet sich umgewandelt in das homologe Aescigenin = $C_{24}H_{20}O_4$ in den Samen, das Aesciglyoxal in der Form von Aesculetin = $C_{18}H_6O_8$, durch Substitution von zwei Aequivalenten Wasserstoff durch Formyl abgeändert, die Aesciglyoxalsäure in Verbindung mit Phloroglucin als Gerbstoff der Rosskastanie. Die Aesciglycolsäure hat Hlasiwetz durch Behandlung von Quercetin mit Natriumamalgam erhalten. Die Aescioxalsäure erhält man durch Einwirkung von Alkalien auf Aesculetin und ebenso aus dem Aesculetin das Aescorcin = $C_{18}H_8O_8$ das Aesciglycolal ist, in dem zwei Aequivalente Wasserstoff durch zwei Aequivalente Formyl ersetzt sind. Das mit dem Aesciglycol homologe Aescigenin findet sich in Form von drei verschiedenen Verbindungen in den Cotyledonen der Samen. Diese drei Körper sind die Aescinsäure, das Argyraescin und das Aphrodaescin. Dem Aescigenin giebt der Verf. jetzt die Formel $C_{24}H_{20}O_4$, zu welcher die Analysen und Zersetzungen besser stimmen.

Lässt man kurze Zeit eine concentrirte Aetzkalilösung auf Aesculetin in der Siedhitze einwirken, so wird eine Spaltung des Aesculetin bewerkstelligt. Es entsteht Ameisensäure, Oxalsäure und die mit Protocatechusäure gleich zusammengesetzte Aescioxalsäure. Einmal erhielt der Verf. statt ihr die gewöhnliche Protocatechusäure.

Wirft man Aesculetin in eine siedende Lösung der vierfachen Menge von Kalihydrat in Wasser, so löst sich dasselbe sogleich mit rother Farbe auf. Diese Farbe geht sehr schnell in eine gelbrothe über und wo die Luft zutreten kann, färbt sich nun die Flüssigkeit dunkelgrün. Sobald nach einigen Minuten das Sieden in grossen Blasen aufgehört hat, stellt man die Silberschale, in welcher die Operation vorgenommen wird, in kaltes Wasser und übergiesst deren Inhalt mit Schwefelsäurehydrat, das mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnt ist. So erhält man eine bräunlichgelbe Flüssigkeit, in welcher wenig von einem schwarzen Körper vertheilt ist, der von der Flüssigkeit durch ein Filter getrennt wird. Er löst sich in Alkohol mit schwarzbrauner Farbe und bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als eine schwarze, glänzende, spröde Masse zurück, leicht zu einem schwarzen Pulver zerreiblich. Er verdankt seine Entstehung dem Zutritt der Luft. Vertreibt man durch Destillation die Ameisensäure aus der Lösung, so kann man durch Aether und etwas Alkohol alle organischen Verbindungen ausziehen. Die Darstellung der Aescioxalsäure gelingt auch bei Anwendung von Baryt statt Kali. In einen Kolben wurde Aesculetin und krystallisirtes Barythydrat gebracht und der Verschluss durch einen dreifach durchbohrten Pfropf hergestellt. Durch eine Bohrung wurde ein Rohr gesteckt, bestimmt Wasserstoff einzu-

1) Glyoxalsäure von Kekulé, sogenannte Glyoxylsäure von Debus.

leiten, durch die zweite Bohrung eine Röhre zum Abzug des Gases und Dampfes, durch die dritte Bohrung eine Trichterröhre, deren Trichter durch einen eingeschliffenen Glasstab luftdicht verschlossen werden konnte. Nachdem alle Luft durch Wasserstoff verdrängt war, wurde siedendes Wasser durch die Trichterröhre eingegossen und auf dem Sandbade die Masse durch zwei Stunden im Sieden erhalten. Das abdestillirende Wasser wurde zeitweilig ersetzt. Anfangs bildet sich die schön gelbe Verbindung des Aesculetin mit Baryt. Ihre Farbe wird fort schwächer gelb, zuletzt ist alles schwach graugelblich gefärbt. Leitet man statt Wasserstoff nun Kohlensäure in das Gefäss so lange eine Absorption stattfindet, so bleibt im Wasser eine Barytverbindung gelöst, welche an der Luft sogleich roth wird. Giesst man verdünnte Schwefelsäure zu, bis aller Baryt abgeschieden ist und filtrirt von dem schwefelsauren Baryt ab, so erhält man eine blassbräunliche Flüssigkeit, welche sich langsamer durch den Sauerstoff der Luft verändert. Man destillirt sie im Vacuumapparate bis auf einen geringen Rückstand ab und lässt diesen über Schwefelsäure in der Leere verdunsten. Die so erhaltene, klebrige Masse wurde zwischen feuchter Leinwand und Papier ausgepresst, um die klebrige, braune Mutterlauge zu entfernen, wieder in wenig Wasser gelöst und im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand wurde abermals gepresst und dadurch beinahe alle anhängende Mutterlauge entfernt. Die so gereinigte Verbindung wurde in wenig Wasser gelöst, der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es bleibt dabei eine weisse, aus unendlich kleinen, nur bei starken Vergrösserungen erkennbaren Krystallen bestehende Masse Aescioxalsäure $C_{14}H_6O_8 + 2HO$ zurück. Sie lässt sich leicht durch einige Reaktionen auch in Lösung von der Protocatechusäure unterscheiden. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenvitriollösung weder gefärbt noch gefällt, nach Zusatz von kohlensaurem Natron wird die Flüssigkeit aber intensiv blau. Eisenchlorid der wässerigen Lösung der Säure zugesetzt, färbt sie rothbraun, ein Zusatz von Soda verändert diese Färbung in purpurviolet.

In einer Notiz über Aesculetin und Origanumöl (Akad. z. Wien [1854] 13, 169.) hat der Verf. das Verhalten des Aesculetin gegen eine siedende Lösung von doppelt schwefligsaurem Ammoniak erwähnt und die Farbenveränderungen angegeben, welche diese Flüssigkeit nach Zusatz von Ammoniak an der Luft unter Sauerstoffaufnahme wahrnehmen lässt. In der Abhandlung: Ueber die krystallisirten Bestandtheile der Rosskastanie (ebenda [1863] 48) hat er die Zusammensetzung der Verbindung angegeben, welche beim Behandeln des Aesculetin mit siedender Lösung von doppeltschwefligsaurem Natron entsteht. Die Formel, welche dieser Verbindung zukömmt, ist: $C_{18}H_6O_8 + NaO, HO, S_2O_4 + HO$. Da aus dieser Verbindung kein unverändertes Aesculetin mehr erhalten werden kann, so besteht die Einwirkung des schwefligsauren Salzes darin, dass das Aesculetin in einen isomeren Körper umgewandelt wird, den der Verf. Paraaesculetin nennen will. Aus der Verbindung mit schwefligsaurem Natron abge-

schieden, ist er ein schwierig in Aether, leichter in Alkohol, sehr leicht in Wasser löslicher, im Vacuum über Schwefelsäure aus der wässerigen Lösung in undeutlichen Krystallen zu erhaltender, gelblicher Aldehyd. Nach langem Stehen über Schwefelsäure hält er noch viel Wasser zurück, das erst bei höherer Temperatur zu entfernen ist. Die Analyse ergab: $C_{18}H_{11}O_{13} = C_{18}H_6O_8 + 5HO$.

Bringt man diesen Körper mit Wasser befeuchtet unter eine Glocke, in der Ammoniakgas ist, so färbt er sich augenblicklich roth, einige Minuten später wird er schmutzig violet und nach Verlauf einiger Minuten ist eine prachtvoll azurblaue Flüssigkeit entstanden. Diese verliert über Schwefelsäure ihr überschüssiges Ammoniak und wird dadurch roth, mit starker, rother Fluorescenz. Zusatz von Säuren macht die blaue Flüssigkeit roth. Um die Zusammensetzung des Körpers kennen zu lernen, der diese Farbenerscheinungen hervorbringt, wurde ein Bleisalz desselben dargestellt. Entweder aus freiem Paraaesculetin oder aus der Doppelverbindung mit schwefligsaurem Alkali. Wird Aesculetin mit dem doppeltschwefligsauren Alkali gekocht und die Lösung auf dem Wasserbade so lange erwärmt als noch ein Geruch bemerkbar ist, die rückständige Masse mit Ammoniak versetzt, bis sie azurblau wird, die blaue Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr bemerkbar ist und die rothgewordene Masse mit Bleizuckerlösung versetzt, so entsteht ein hellblauer, leicht auswaschbarer Niederschlag. Vertheilt man diesen in wenig Wasser und setzt Essigsäure zu, filtrirt die entstandene rothe Lösung von dem Ungelösten ab, setzt dem Filtrate Alkohol zu, entfernt die ersten Antheile der entstehenden Fällung und fällt das Filtrat mit Alkohol vollends aus, so erhält man nach dem Waschen mit Alkohol ein indigblaues unter dem Polirstahl kupferrothes Bleisalz. Die Analyse ergab: $C_{54}H_{24}N_3O_{33}, 10PbO = 3(C_{18}H_7NO_{10}, HO) + 10PbO$. Das Salz verlor bei 100° C. Wasser. Ein ganz auf dieselbe Weise zwei Jahre später dargestelltes, bei 100° C. getrocknetes Bleisalz gab bei der Analyse folgende Zahlen: $C_{18}H_7NO_{10}7PbO$. Die mit Bleioxyd verbundene Substanz hat also die Zusammensetzung: $C_{18}H_7NO_{10}$, sie entsteht aus Paraaesculetin, Ammoniak und Sauerstoff nach folgendem Schema: $C_{18}H_6O_8 + NH_3 + O_4 = C_{18}H_7NO_{10} + 2HO$.

Die Verbindungen dieses Körpers mit Basen zeigen auffallende Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Orceïn. Der Verf. nennt daher die Verbindung $C_{18}H_7NO_{10}$ Aescorceïn.

Wenn Aesculetin mit nascirendem Wasserstoff in Berührung kommt, so nimmt es diesen leicht auf. Man erhält verschiedene Verbindungen, je nachdem man den Sauerstoff in saurer oder alkalischer Lösung auf das Aesculetin wirken lässt. Wird Aesculetin in heisses Wasser gebracht und Natriumamalgam nach und nach in Stücken eingetragen, so erhält man eine Flüssigkeit, die an der Luft augenblicklich roth wird. Durch Zusatz von Essigsäure wird das Rothwerden verzögert, durch Zusatz von Schwefelsäure gehindert. Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit kann durch Aether eine Verbindung

ausgezogen werden, die nach dem Abdestilliren des Aethers als amorphe, blassgelbe Masse zurückbleibt. In der wässerigen Lösung dieser Verbindung erzeugt Bleiessig einen gelben Niederschlag, der an der Luft roth wird. Die abtropfende Flüssigkeit ist gleichfalls roth gefärbt. In der wässerigen, mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit ist eine zweite Verbindung enthalten, die durch Bleizuckerlösung weiss gefällt wird. Dieser Niederschlag wird an der Luft rosenroth. Das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt, gibt eine weingelbe Flüssigkeit, die im Vacuo über Schwefelsäure zu einer amorphen, gelben Masse eintrocknet. In anderer Art verläuft die Umsetzung unter folgenden Umständen: In einen Kolben wurde Quecksilber geschüttet und ein Brei von Aesculetinkrystallen darauf gebracht. Ein Rohr aus dem sich Kohlensäure entwickelte tauchte unter das Quecksilber. Nachdem ein sehr rascher Strom von Kohlensäure in Gang gesetzt war, wurde Natriumamalgam in haselnussgrossen Stücken von Zeit zu Zeit eingetragen. Die Kohlensäureentwicklung war so stürmisch, dass das Quecksilber und die wässerige Flüssigkeit heftig durcheinander geworfen wurden. Das Natron musste, so wie es gebildet wurde, bis auf Spuren sogleich in doppeltkohlensaures Salz umgewandelt werden. Die Krystalle von Aesculetin verschwinden bald, statt Aesculetin ist ein weisser, pulveriger Körper in der Flüssigkeit vertheilt. Nachdem alles Aesculetin eine Umwandlung erfahren hatte, wurde die wässerige Flüssigkeit von dem Quecksilber getrennt und etwas Essigsäure zugesetzt und filtrirt. Die in der Flüssigkeit vertheilte Verbindung blieb auf dem Filter. Die ablaufende Flüssigkeit enthält kleine Mengen der Körper, die bei der Behandlung von Aesculetin mit Wasser und Natriumamalgam entstehen. Die auf dem Filter angesammelte Verbindung wurde mit Essigsäure haltendem Wasser, reinem Wasser und Weingeist gewaschen. Sie ist in allen neutralen Lösungsmitteln theils sehr schwer löslich, theils unlöslich, ebenso in sauren Flüssigkeiten. Sie löst sich in Alkalien wie die isomere Kaffeesäure von Hlasiwetz mit grüner Farbe, die an der Luft sehr bald in Roth übergeht. Bei der trocknen Destillation wird dieser Körper beinahe ganz in Kohle und Wasser zerlegt. Die Analyse ergab: $C_{18}H_8O_8$.

Das Aesculetin hat somit 2H aufgenommen. Dieser Körper kann als Orcin angesehen werden, in dem 2H durch $2(C_2O_2H)$ ersetzt sind. Der Verf. nennt ihn Aescorcin. Befeuchtet, der Einwirkung von Ammoniakgas und Luft ausgesetzt, geht er äusserst schnell in Aescorceïn über.

Eine wässerige Lösung des Aesculetin wird beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd, noch energischer von Mangansuperoxyd angegriffen. Beim Kochen einer wässerigen Aesculetinlösung mit Quecksilberoxyd, wird dieses sogleich schwarz. Eine alkalische Kupferoxydlösung mit Aesculetin erwärmt, gibt sogleich eine Ausscheidung von Kupferoxydul. Eine Lösung von saurem, chromsauren Kali, so wie Salpetersäure wirken heftig auf Aesculetin ein. Es entstehen jedoch bei allen diesen Oxydationen Gemische von amorphen Substanzen, die sich nicht sicher

trennen lassen[1]). Als schwefelsaures Silber zur Oxydation des Aesculetin angewendet wurde, indem auf 178 Theile Aesculetin soviel Silbersalz genommen wurde, dass 216 Theile Silber darin enthalten waren, wurde durch Sieden der Flüssigkeit metallisches Silber erhalten. Die Hälfte des Aesculetin war in braune, harzartige Verbindungen, die andere Hälfte in einen isomeren Körper $C_{18}H_6O_8$ verwandelt worden, der schwierig in kleinen, körnigen Krystallen erhalten wird.

Bessere Resultate scheint das Paraaesculetin bei der Oxydation zu geben. Das Fraxin bildet sich aus Aesculin zu einer Zeit, die man als eine Zeit der Ruhe zu bezeichnen pflegt. Die Rinde um Mitte bis Ende Dezember gesammelt, enthält mindestens zehnmal soviel Fraxin, als Rinde, die im Hochsommer gesammelt wurde, und entsprechend weniger Aesculin.

Fassen wir kurz die bis jetzt erhaltenen Resultate zusammen, so ergibt sich, dass der Gerbstoff der Rosskastanie das Material ist, aus dem Aesculetin, Fraxetin, somit Aesculin und Fraxin, Quercitrin, Aescinsäure, Argyraescin und Aphrodaescin gebildet werden. Die in der Pflanze vorgehende chemische Thätigkeit ist eine Reduction, durch den die Säure $C_{14}H_6O_6$ in den zweiatomigen Alkohol $C_{14}H_{10}O_4$ übergeführt wird. Die mannigfaltigen Produkte, die wir in der Pflanze finden, entstehen aus den Gliedern dieser mit $C_{14}H_6O_6$ beginnenden, mit $C_{14}H_{10}O_4$ endenden Reihe durch Aufnahme von C_2O_2 aus Kohlensäure und H aus Wasser. Das Radical der Kohlensäure wie bei der Quercitrinbildung oder die Verbindung dieses Radicales mit Wasserstoff (C_2O_2H) bei der Aesculetinbildung treten an die Stelle von Wasserstoff in die Glieder der Aesciglycolreihe ein. Das anfangs gebildete Radical der Ameisensäure, geht in Propionyl und Butyryl über, zuletzt in Amyl.

Vorläufige Notiz über die Einwirkung des Cyans auf Amidobenzoesäure.

Von Peter Griess.

Bereits vor ungefähr 8 Jahren haben Dr. Leibius und ich gemeinschaftlich einige Versuche über die Einwirkung des Cyans auf Amidobenzoësäure angestellt, wobei wir eine neue säureartige Verbindung von der Formel $C_9H_7N_3O_2$ erhielten, die sich als ein Additionsproduct von 2 Atomen Cyan und 1 Atom Amidobenzoësäure betrachten lässt: $C_9H_7N_3O_2 = C_7H_5 \cdot NH_2)O_2, 2CN$.[2]) Leider waren wir damals nicht im Stande das Studium dieser Reaction weiter zu verfolgen, da Dr. Leibius, einem andern Berufe folgend, Europa verlassen musste, und ich durch anderweitige Untersuchungen zu sehr beansprucht wurde.

---

1) Oft, wie bei der Anwendung von Salpetersäure, entsteht Oxalsäure.
2) C = 12; O = 16.

Neuerdings hatte ich übrigens Gelegenheit diese Versuche wieder aufnehmen zu können und ich habe inzwischen einige weitere Resultate erhalten, die ich in dem Nachstehenden kurz mittheilen möchte.

Sättigt man eine kalte alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure mit Cyangas, so bildet sich alsbald ein hochgelber krystallinischer Niederschlag, welcher aus dem vorerwähnten Additionsproduct von Cyan und Amidobenzoësäure besteht. Wird dieses durch Filtration entfernt und die alkoholische Mutterlauge mehrere Wochen sich selbst überlassen, so wird ein neuer krystallinischer Niederschlag erhalten, allein dieser letztere hat eine fast weisse Farbe und besteht aus einem Gemisch von 2 neuen Verbindungen von bemerkenswerthen Eigenschaften. Durch Auskochen dieses Gemisches mit Wasser können diese beiden Verbindungen von einander getrennt werden; die eine bleibt dabei als krystallinisches Pulver ungelöst, wogegen die andere in Lösung geht und sich beim Erkalten der letztern in weissen Nadeln zum grössten Theil wieder ausscheidet.

Um die in Wasser lösliche Verbindung, deren Beschreibung hier zuerst folgen soll, zu reinigen, behandelt man sie mit heisser verdünnter Salzsäure, worin sie mit Leichtigkeit löslich ist, während etwa beigemengte Spuren des gelben Additionsproductes zurück bleiben. Die salzsaure Lösung wird darauf mit Thierkohle entfärbt und dann so lange Ammoniak zugefügt bis der entstehende Niederschlag sich wieder aufgelöst hat. Setzt man nun vorsichtig verdünnte Essigsäure zu, so wird die neue Verbindung als eine weisse, anfänglich amorphe, sich nach einiger Zeit aber in Nadeln verwandelnde Masse ausgefällt. Nach tüchtigem Waschen mit Wasser ist sie vollständig rein. Die Analyse derselben gab Zahlen, welche zu der Formel $C_{15}H_{13}N_3O_4$ führten und man kann sie demnach als 2 Atome Amidobenzoësäure ansehen, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Cyan vertreten ist: $C_{15}H_{13}N_3O_4 = C_{14}H_{13}(CN)N_2O_4$.

In ihren chemischen Eigenschaften zeigt diese neue Verbindung noch eine grosse Uebereinstimmung mit der Amidobenzoësäure, indem sie wie diese sowohl mit Säuren als auch mit Basen in Verbindung treten kann. Die Baryumverbindung $C_{15}H_{12}BaN_3O_4$ krystallisirt in weissen, in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslichen Nadeln. Die salzsaure Verbindung: $C_{15}H_{13}N_3O_4,HCl$ bildet in Wasser leicht, in Salzsäure sehr schwer lösliche körnige oder nadelförmige Krystalle. Versetzt man die wässerige Lösung der letztern mit Platinchlorid, so entsteht ein schwerlösliches, in warzigen Krystallen anschiessendes Platindoppelsalz, welchem wahrscheinlich die Formel $C_{15}H_{13}N_3O_4,HClPtCl_2$ zukommt.

Das Studium der Zersetzungsproducte dieser neuen Verbindung habe ich bis jetzt kaum in Angriff genommen. Beim Auflösen in rauchender Salpetersäure verwandelt sie sich in eine hochgelbe Nitroverbindung, die keine basischen Eigenschaften mehr zeigt und durch Schwefelammonium in eine in grünlich gelben Nadeln krystallisirende Amidoverbindung übergeführt wird.

Was die zweite der neuen Verbindungen anbelangt, so sind meine Beobachtungen darüber verhältnissmässig noch sehr unvollständig. Ihre Reindarstellung lässt sich leicht durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, unter Anwendung von etwas Thierkohle, bewerkstelligen. Beim Erkalten der heissen Lösung schiesst sie in Nadeln an, die auch in Alkohol und Aether löslich sind. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde die Verbindung analysirt, wobei Zahlen erhalten wurden, aus welchen ich nur die etwas sehr complicirte Formel $C_{20}H_{30}N_4O_9$, berechnen konnte. Man kann diese Formel in folgender Weise zerlegen:

$$C_{20}H_{30}N_4O_9 = \left\{\begin{matrix} C_7H_5(C_2H_5, CN)NO_2 \\ C_7H_5(C_2H_5, CN)NO_2 \\ H_{10}O_5 \end{matrix}\right\},$$

und es erscheint die Verbindung dann als ein Cyanäthylsubstitutionsproduct der Amidobenzoësäure, wovon 2 Atome mit $H_{10}O_5$ in Verbindung getreten sind.

In kalten verdünnten Säuren sowohl als auch in Alkalien löst sich die Verbindung mit grosser Leichtigkeit ohne dabei anfänglich eine Veränderung zu erleiden. Versetzt man die nicht zu verdünnte Lösung in Salzsäure mit Platinchlorid, so erhält man schöne gelbe Blättchen eines Platinsalzes von der Formel $C_{20}H_{30}N_4O_9, HCl, PtCl_2$. Werden die Lösungen der Verbindung in Säuren oder Alkalien erwärmt, so tritt sofortige Zersetzung ein, wobei eine Säure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2O_8$ [1]) entsteht. Man könnte die Bildung dieser Säure in folgender Weise ausdrücken:

$$C_{20}H_{30}N_4O_9 + H_2O = C_{16}H_{16}N_2O_8 + \underset{\text{Alkohol.}}{C_2H_6O} + \underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O} + 2NH_3.$$

Diese Gleichung empfiehlt sich übrigens keineswegs durch eine besondere Einfachheit und ich halte es desshalb nicht für unwahrscheinlich, dass die Formel $C_{20}H_{30}N_4O_9$ später noch eine Abänderung erfährt.

Besonders empfindlich ist diese neue Verbindung auch gegen Wärme. Schon beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne erleidet sie eine Veränderung. Sie verwandelt sich dabei in eine gelbe wachsähnliche Masse, die sich in heisser

1) Ich habe diese Säure schon früher erwähnt (diese Zeitschr. N. F. 2, 35), aber angegeben, dass sie bei Einwirkung von HCl auf die gelbe Verbindung $C_7H_7NO_2,2CN$ entstehe Dieses ist jedoch ein Irrthum. Wie ich mich nämlich nachträglich überzeugt habe, enthielt die Quantität der gelben Säure, welche ich durch Salzsäure zersetzte, eine beträchtliche Menge des Körpers $C_{20}H_{30}N_4O_9$ beigemengt und es war letzterer, welcher zur Entstehung der Säure $C_{16}H_{16}N_2O_8$ Veranlassung gab. Die Zersetzung des gelben Additionsproductes bei Einwirkung der Salzsäure vollendet sich wie nachstehend:

$$C_7H_7NO_2,(CN)_2 + H_6O_4 = \underset{\text{Amidobenzoësäure}}{C_7H_7NO_2} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + 2NH_3.$$

Kalilauge mit Leichtigkeit auflöst. Uebersättigt man diese Lösung nachher mit Salzsäure, so fällt eine im Wasser fast unlösliche neue Säure nieder, die aus Alkohol in vierseitigen Täfelchen krystallisirt.

Ich habe das Cyan auch noch auf mehrere andere Amidosäuren einwirken lassen und dabei ebenfalls neue, zum Theil sehr interessante Körper erhalten. In einer spätern Mittheilung werde ich mir erlauben dieselben etwas genauer zu beschreiben. Hier sei noch bemerkt, dass bei Einwirkung von Cyan auf die mit Amidobenzoësäure isomere Anthranilsäure, nicht weniger als 4 neue Verbindungen entstehen, die jedoch bis auf eine, sowohl was ihre chemischen Eigenschaften und namentlich auch was ihre Zusammensetzung anbelangt, mit den auf gleiche Weise aus Amidobenzoësäure entstehenden Verbindungen durchaus nichts gemein haben.

Ueber einige neue Substitutionsproducte des Benzols.

Von Peter Griess.

III.

Die von Hofmann entdeckten Derivate des Anilins: Alpha-Jod-, -Brom- und Chloranilin, werden, wie ich früher gezeigt habe, [1]) wenn man sie in saurer Lösung mit salpetriger Säure behandelt, mit Leichtigkeit in Diazoverbindungen übergeführt. Ganz in derselben Weise lassen sich auch die von mir entdeckten, den oben erwähnten isomeren Basen: Beta-Jod-, Brom und Chloranilin, in entsprechende stickstoffsubstituirte Körper: Beta-Jod-, -Brom und Chlordiazobenzol, verwandeln. Diese letzteren zeigen mit den isomeren Alpha-Diazobenzolverbindungen die allergrösste Uebereinstimmung, wesshalb ich es vorläufig unterlasse weiter dabei zu verweilen. Hier will ich nur auf einige Zersetzungsproducte derselben aufmerksam machen.

Beta-Bijodbenzol $C_6H_4J_2$. [2]) Diese Verbindung entsteht beim Vermischen einer wässrigen Lösung von Schwefelsäure-Beta-Diazojodbenzol mit Jodwasserstoffsäure nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3JN_2, SH_2O_4 + HJ = C_6H_4J_2 + SH_2O_4 + N_2.$$

Sie scheidet sich dabei als ein braungefärbtes Oel ab, das bald erstarrt und durch Waschen mit Kalilauge und nachherige Destillation rein erhalten werden kann. Beta-Bijodbenzol krystallisirt in weissen Blättchen mit einem Stich ins Röthliche, deren Schmelzpunkt bei 94°, also 36° niedriger gefunden wurde, als der des Alpha-Bijodbenzols (130°).

Beta-Bibrombenzol $C_6H_4Br_2$, entsteht wenn man das Perbromid des Beta-Diazobrombenzols mit Soda erhitzt. Es ist ein Oel, das

---

1) Phil. Transact. Part III 1864, 695 flg. 2) C = 12; O = 16.

selbst bis auf mehrere Grade unter 0° erkältet, noch nicht erstarren wollte. Alpha-Bibrombenzol dagegen schmilzt bekanntlich erst bei 89°.

Beta-Chlorbrombenzol C_6H_4BrCl wird in ähnlicher Weise wie die vorhergehende Verbindung, durch trockene Destillation eines Gemisches von dem Platinsalze des Beta-Diazobrombenzols und Soda, erhalten, nach der Gleichung:

$$C_6H_3BrN_2, HClPtCl_2 = C_6H_4BrCl + Pt + Cl_2 + N_2.$$

Es ist ebenfalls öliger Natur; das früher von mir beschriebene Alphabromchlorbenzol dagegen krystallisirt in Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 65° gefunden wurde.

Ueber Aescigenin und einige damit verwandte Stoffe, Caincin und Chinovin.

Von Dr. Friedrich Rochleder.

(Akad. z. Wien. (1867.) 55.)

Die Bildung des Argyraescin findet in jedem Jahre in den Samen der Rosskastanie statt. Bisweilen wird statt dessen eine damit homologe Verbindung erzeugt, die um C_2H_2 in der Reihe niedriger steht und in allen Eigenschaften die täuschendste Aehnlichkeit mit dem Argyraescin zeigt. Wird dieser Körper zuerst mit Alkali, dann mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung behandelt, so liefert er statt des Aescigenin als letztes Spaltungsproduct den zweiatomigen Alkohol $C_{22}H_{18}O_4$.

Das Chinovin wird durch Säuren nur schwierig angegriffen, wenn diese mit Wasser verdünnt darauf in der Wärme einwirken. Hlasiwetz hat durch Salzsäure das Chinovin in alkoholischer Lösung in einen dem Mannit ähnlichen Körper und Chinovasäure zerlegt. Mit ausserordentlicher Leichtigkeit ohne Anwendung einer erhöhten Temperatur wird die Spaltung durch Natriumamalgam bewerkstelligt. Bringt man Chinovin in ein Gefäss, übergiesst es mit sehr wasserhaltigem Weingeist und wirft Stücke von Natriumamalgam hinein, so färbt sich die Flüssigkeit bald schwach bräunlich gelb, das Chinovin löst sich auf und es schwimmen einige graue Flocken einer wachsartigen Verbindung in der Flüssigkeit. Giesst man nach zwölf Stunden die Flüssigkeit vom Quecksilber und Natriumamalgam ab, filtrirt sie und dampft sie auf dem Wasserbade ein, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer Masse von kleinen Krystallen. Bringt man diese auf eine Platte von unglasirtem Porzellan, so wird die bräunliche Mutterlauge vollständig aufgesogen und es bleibt ein blendend weisses, krystallinisches Natronsalz zurück: $C_{48}H_{37}NaO_8$.

Der Verf. ändert die Formel der Caincasäure $C_{120}H_{91}O_{33}$ in: $C_{80}H_{64}O_{36}$ um.

Bei lange fortgesetztem Trocknen verliert das Caïncin noch etwas Wasser, so dass seine Zusammensetzung dann der Formel $C_{80}H_{64}O_{36}$ + $C_{80}H_{62}O_{34}$ entspricht. Durch Salzsäure in alkoholischer Lösung wird bei höherer Temperatur das Caïncin zerlegt in Zucker und Caïncetin, für welches der Verf. die Formel $C_{80}H_{46}O_8$ aufgestellt hat. Die Zusammensetzung des Caïncetin wird aber besser durch die Formel $C_{44}H_{34}O_6$ ausgedrückt.

$$C_{80}H_{64}O_{36} + 6HO = C_{44}H_{34}O_6 + 3(C_{12}H_{12}O_{12}).$$

Die Verbindungen des Caïncetin mit Kali und Baryt, denen die Formeln $C_{60}H_{46}O_8,KO$ und $C_{60}H_{47}O_9,BaO$ beigelegt wurden, sind Gemische.

Eigentliche Salze von dem Caïncetin zu erhalten ist wohl keine Aussicht vorhanden nach der Natur des Körpers. Das Caïncetin zerfällt beim Schmelzen mit Kalihydrat in buttersaures Kali und Caïncigenin:

$$\underset{\text{Caïncetin}}{C_{44}H_{34}O_6} + 6HO = \underset{\text{Buttersäure}}{2(C_8H_8O_4)} + \underset{\text{Caïncigenin.}}{C_{28}H_{24}O_4}$$

Das Caïncigenin ist dem Aescigenin in seinen Eigenschaften und Verhalten gegen Lösungsmittel täuschend ähnlich, es giebt beim Erhitzen einen ähnlichen weihrauchartigen Geruch. Caïncigenin und Aescigenin sind homolog: $C_{22}H_{18}O_4$ = bisweilen in den Samen der Rosskastanien enthalten. $C_{24}H_{20}O_4$ = Aescigenin. $C_{28}H_{24}O_4$ = Caïncigenin.

Das Caïncetin kann nicht als normales buttersaures Caïncigenin angesehen werden, dazu fehlen H_2O_2 in seiner Zusammensetzung.

Wurde Caïncin in Wasser, dem etwas Weingeist zugesetzt war, geworfen und Natriumamalgam zugefügt, so geht die Lösung der Säure schnell vor sich und die Flüssigkeit wird bräunlich gefärbt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung abgegossen, von einigen grauen Flocken abfiltrirt und mit Schwefelsäure versetzt, die mit sehr viel Wasser verdünnt war. Es entstand ein krystallinischer Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und zwischen Leinwand und Löschpapier gepresst wurde. Es blieb eine blendend weisse, seidenglänzende Masse zurück.

$$\underset{\text{Caïncin}}{C_{80}H_{64}O_{36}} + H_4 = C_{80}H_{68}O_{36} = H_2O_2 + C_8H_8O_4 + C_{72}H_{58}O_{30}$$

Durch Lösen dieser Verbindung in Alkohol, Versetzen mit rauchender Salzsäure und sechsstündiges Erhitzen im Wasserbade unter zeitweiligem Ersatze des verdampfenden Alkohols, wurde der Inhalt des Gefässes zu einer durchsichtigen, glasartigen Gallerte von bräunlicher Farbe. In das Gefäss wurde Wasser gebracht, die Gallerte durch Schütteln darin vertheilt und auf ein Filter gebracht. Es floss eine hellweingelbe Flüssigkeit ab, auf dem Filter blieb eine gelatinöse, braune Substanz. Sie löste sich, als sie nass vom Filter genommen, mit wenig Alkohol und wenig concentrirter Kalilauge vermischt wurde. Dieser braunen Lösung wurde viel Wasser zugesetzt und in einer dem

Siedepunct nahen Temperatur der Weingeist verjagt. Aus der braunen, alkalischen Flüssigkeit setzte sich eine weisse Verbindung ab, die auf einem Filter gesammelt, mit Kalilösung gewaschen und noch nass vom Filter genommen und in verdünnte Salzsäure eingetragen wurde. Während das Kali durch die Salzsäure ausgezogen wurde, schied sich die organische Substanz in weissen, käsigen Flocken aus. Sie wurden auf einem Filter mit Wasser gewaschen, noch feucht vom Filter in ein Gefäss gebracht und mit Aether geschüttelt, worin sich unter Abscheidung einiger, bräunlicher Flocken alles löste. Die farblose Lösung wurde im Wasserbade der Destillation unterworfen. Es bleibt ein rein weisser Rückstand, der sich in Alkohol viel weniger löst, als in Aether. Durch Behandeln mit einer unzureichenden Menge Alkohol wurde ein Theil der Verbindung gelöst, während ein anderer Theil ungelöst blieb. Durch Abfiltriren der Lösung und Verdunsten im Wasserbade wurde der gelöste Theil gewonnen. Die Verbindung hatte die Formel: $C_{36}H_{28}O_4$.

$$C_{72}H_{58}O_{30} + 6HO = C_{36}H_{28}O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} + 2(C_{12}H_{12}O_{10}).$$

$C_{36}H_{28}O_4$ unterscheidet sich von dem Caïncetin $= C_{44}H_{34}O_6$ durch ein Aequivalent des Buttersäureradicales, das Letzteres an der Stelle von einem Aequivalent Wasserstoff enthält.

$$C_8H_8O_4 + C_{36}H_{28}O_4 - 2HO = C_{44}H_{34}O_6.$$

Ueber das Vorkommen von löslichen Phosphaten in Baumwolle, Samen u. s. w. Von F. Crace Calvert. — Der Verf. hat Baumwolle, die aus sehr verschiedenen Gegenden stammte, mit reinem destillirten Wasser ausgewaschen, bis alle Mineralsubstanzen entfernt waren, dann die Lösungen zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit etwas Soda und Salpeter erhizt und darin die Phosphorsäure bestimmt. Es wurden durchschnittlich 0,05 Proc. Phosphorsäure gefunden. In den wässerigen Auszügen ist ebenfalls sehr viel Magnesia enthalten und es scheint, als ob die Phosphorsäure mit dieser verbunden sei. Der ausgewaschene Rückstand der Baumwolle wurde getrocknet und verbrannt. Die Asche enthielt nur noch Spuren von Phosphorsäure. Weizen und Bohnen gaben ebenfalls, als sie mit heissem destillirtem Wasser ausgewaschen wurden, eine Lösung, die grosse Mengen von Phosphorsäure und Magnesia enthielt, und dieselben Substanzen wurden auch in einem Wasser nachgewiesen, in welchem Kerne von Hasel- und Wallnüssen 48 Stunden lang gelegen hatten. (Chem. Soc. J. 5, 303.)

Ueber das Verhalten einiger Eiweisskörper gegen Borsäure. Von Prof. Brücke. — Der Verf. findet, dass die Wirkung der Borsäure auf Eiweisskörper keinerlei Aehnlichkeit hat mit der Wirkung der übrigen Säuren, welche bis jetzt in dieser Richtung untersucht worden sind, mit einziger Ausnahme der Kohlensäure. Mit dieser ist aber die Aehnlichkeit so gross, dass abgesehen von dem, was der Aggregatzustand mit sich bringt, in Lösungen von Eiweisskörpern eingeleitete Kohlensäure ganz wie verdünnte Borsäure wirkt. In Uebereinstimmung hiermit hindert die verdünnte Borsäurelösung, selbst solche, die noch 2 Proc. geschmolzene Borsäure enthält, nicht die Gerinnung des Blutes und coagulirt die Milch nicht. Auch kann man mittelst Borsäure aus Eiweiss kein Syntonin erzeugen. Dagegen

kann man mittelst Borax ähnlich wie durch kohlensaures Natron gewöhnliches Eiweiss in fällbares umwandeln.

Ueber die selen- und thalliumhaltigen Mineralien von Skrikerum. Von A. E. Nordenskiöld. — Der Verf. hat die beiden so sehr seltenen Mineralien, den *Eukäirit* und den *Berzelianit* von Neuem untersucht. Die Analyse des Eukaïrits führte zu der Formel (Gu + Ag)Se, die Härte wurde = 2,5, das spec. Gewicht = 7,48—7,51 gefunden. Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral leicht zu einer schwarzen glänzenden Kugel. Es enthält Spuren von Thallium. — Die Analyse des Berzelianits ergab: 52,14—53,14 Proc. Cu, 4,73—8,50 Proc. Silber, 0,35 - 0,54 Proc. Fe, 0,38 Proc. Tl und 38,74—39,85 Proc. Se. Das Silber, dessen Menge sehr variabel ist, stammt augenscheinlich von etwas Eukaïrit, welcher der analysirten Substanz beigemengt war. Das spec. Gewicht des Minerals war = 6,71, die Härte gering. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht und färbt die Flamme, wegen des Thalliumgehaltes, grün. — In der Sammlung von Mosander fand der Verf. ein gleichfalls aus Skrikerum stammendes Mineral, welches Mosander für Selenkupfer gehalten hatte. Nähere Untersuchungen zeigten aber, dass es aus zwei verschiedenen Mineralien bestand, dem Eukaïrit und einer neuen Mineralspecies, die eine Verbindung von Selen, Kupfer, und Thallium ist, und die der Verf. *Crookesit* nennt. Der Crookesit bildet kleine undurchsichtige, metallglänzende bleigraue amorphe Massen, deren Härte gleich der des Chalkosins und deren spec. Gewicht = 6,90 gefunden wurde. Vor dem Löthrohr schmilzt er sehr leicht zu einem glänzend grünschwarzem Glase und färbt die Flamme grün. Das Mineral ist unlöslich in Salzsäure, leicht und vollständig löslich in Salpetersäure. Die Analyse ergab: 44,21—46,55 Proc. Cu, 1,44—5,09 Proc. Ag, 16,27—18,55 Proc. Tl, 0,36—1,28 Proc. Fe und 30,86—33,27 Proc. Se. Diese Zahlen führen zu der Formel (Gu,Tl,Ag)Se. Auch hier rührt die wechselnde Menge Silber von einer Spur Eukaïrit her.
(Ofversiht of Kongl. Vetenscapakad. forhandl. 1866 No. 10, Bull. soc. chim. 7, 409.)

Prüfung des Seidengarns oder der Seidenzeuge auf Beimischung von Wolle. Von Rudolf Wagner. — Der Verf. benutzt den Schwefelgehalt von Wolle und Haaren, um dieselben neben der schwefelfreien Seide zu erkennen. Er löst 0,1 Grm. oder 0,5 Quadratcentimeter der zu prüfenden Seide in 5—10 Cc. Kalilauge unter Kochen auf, verdünnt die Lösung auf 100 Cc. und versetzt nachher etwa 1 Cc. dieser Flüssigkeit mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium. Ist in der Seide Wolle enthalten, so tritt die characteristische Reaction der löslichen Schwefelmetalle ein. Kommt die violette Färbung nicht, so räth der Verf. immer den Gegenversuch zu machen und durch Zusatz einer kalischen Wollelösung die farblose Flüssigkeit zu färben. (Z. analyt. Chem. 6, 23.)

Bestimmung der Chlorsäure. Von C. Stelling. — Beim Erhitzen einer alkalischen Lösung von Chlorsäure mit frisch gefälltem Eisenoxydul wird letzteres oxydirt nach der Gleichung:

$$KOClO_5 + 12FeO = KCl + 6Fe_2O_3.$$

Der Verf. schlägt nun vor die zu bestimmende Chlorsäure an ein Alkali zu binden, der Lösung eine hinreichende Menge reinen Eisenvitriols zuzusetzen und nach Hinzufügen von chlorfreier Kalilauge zu kochen. Das Eisenoxydhydrat wird nachher gesammelt, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor wie gewöhnlich titrirt. — Besonders neben Salpetersäure ist diese Bestimmung der Chlorsäure zu empfehlen. — Auch den Gesammtchlorgehalt von unterchlorigsauren Salzen kann man nach dieser Methode bestimmen.
(Z. analyt. Chem. 6, 32.)

Empfindliches Reagens auf Salpetersäure. Von C. D. Braun. — Die Beobachtungen über das Verhalten des Kyonols gegen Salpetersäure, die A. W. Hofmann bei Gelegenheit seiner Untersuchungen der organischen Basen im Steinkohlentheer machte, führten den Verf. zu folgender Reaction auf Salpetersäure. In einem Uhrglase mische man zu etwa einem Cubiccentimeter concentrirter Schwefelsäure tropfenweise 1/2 Cubiccentimeter schwefelsaurer Anilinlösung, die man leicht erhält durch Auflösen von 10 Tropfen käuflichen Anilins in 50 Cc. verdünnter Schwefelsäure (1 : 6). Die auf Salpetersäure zu prüfende Flüssigkeit bringt man mit Hülfe eines Glasstabes an den oberen Rand der Uhrschale. Bei langsamem Vermischen treten dann schön roth gefärbte Striche und Bogen auf, allmälig färbt sich die ganze Flüssigkeit rosaroth. Bei Zusatz von mehr Salpetersäure wird die Flüssigkeit dunkelroth oder braunroth gefärbt. Auch salpetrige Säure wird durch diese Reaction angezeigt. (Z. analyt. Chem. 6, 71.)

Ueber die Nachweisung des Mangans. Von C. D. Braun. — Der Verf. machte die Beobachtung, dass die Umwandlung des Mangans in phosphorsaures Manganoxyd eine sehr empfindliche Reaction auf Mangan giebt. Um in festen Körpern geringe Mengen Mangan nachzuweisen, bringt man dieselben in eine an einem Platindraht geschmolzene Perle von pyrophosphorsaurem Natron, erhitzt die Perle 1—2 Minuten in der Oxydationsflamme und betupft sie nach dem Erkalten mit Salpetersäure. Ist Mangan vorhanden, so wird die Perle schön rothviolett. Zuweilen tritt diese Färbung erst auf, nachdem man die Probe nochmals einige Momente in dem äusseren Flammensaum hält. — In Flüssigkeiten führt man das Manganoxydulpyrophosphat durch Kochen mit Bleihyperoxyd in Oxydphosphat über. Zu einer wässerig concentrirten Lösung von Natriumpyrophosphat setzt man so lange von der auf Mangan zu prüfenden Flüssigkeit, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet, fügt dann eine Messerspitze voll Bleihyperoxyd hinzu und erhitzt zum Kochen. Das Filtrat erscheint nachher gelbbraun bis braun gefärbt und ändert auf Zusatz von wenig Salzsäure und geringem Erwärmen seine Farbe in violettroth. Zu starkes Kochen entfärbt die Flüssigkeit. — Um in Pflanzen und Pflanzentheilen Mangan nachzuweisen, trägt man die getrockneten Pflanzen in ein geschmolzenes Gemisch von 5 Th. Salpeter und 1 Th. pyrophosphorsaurem Natron ein. Nach dem Erkalten setzt man zu der blaugrünen Schmelze Salpetersäure, dampft ein, setzt wieder Salpetersäure zu und wiederholt das so oft, bis alles kohlensaure und salpetrigsaure Alkali zersetzt ist. Erhitzt man dann nochmals zum Schmelzen, so nimmt die Masse eine schöne Lilafarbe an. (Z analyt. Chem. 6, 73.)

Reductions- und Oxydationserscheinungen einiger Farbstofflösungen. Von C. D. Braun. — Der Verf beobachtete, dass Indigblau auch in saurer Lösung durch Reductionsmittel in Indigweiss übergeführt wird. Eine schwefelsaure Lösung von Indigo wird durch gelindes Kochen mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür entfärbt. Lässt man diese Lösung kalt werden und setzt dann Kupfervitriol oder Kupferchlorid zu, so erhält man eine Flüssigkeit, die durch Einwirkung der Luft blau wird, nach wenig Secunden aber wieder farblos erscheint. Der Verf. glaubt, dass das Kupferchlorür, das in der Lösung ist, Indigblau in Indigweiss überführt, indem es selbst Salzsäure zerlegt und in Kupferchlorid übergeht. Das Indigweiss nimmt dann wieder Sauerstoff aus der Luft auf, wird zu Indigblau, Kupferchlorür entfärbt es wieder u. s. w. so lange, bis alles Metallchlorür in der Lösung in Chlorid verwandelt ist. — Verf. benutzt dieses Verhalten des Indigos, um diese Farbe auf Wolle u. s. w. zu erkennen. — Ein Gemisch von einer Indigcarmin- und einer Kupferlösung eignet sich auch vortrefflich, um Zinnoxyd von Zinnoxydul zu unterscheiden. Der Verf. beabsichtigt dieses Gemisch noch zu ferneren analytischen Zwecken zu benutzen.

Auch andere Farbstoffe zeigen ähnliche Erscheinungen. So gab Lackmus mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung gekocht, braune Flocken, das Filtrat von diesen war röthlichgelb. Nach Zusatz von Kupferlösung und Umschütteln wurde die Lösung intensiv roth, nach einigen Secunden verschwand diese Färbung, bei Luftzutritt trat sie wieder ein u. s. w. Ein Stückchen Orseille zeigte ganz entsprechende Erscheinungen.

(Z. analyt. Chem. 6, 74.)

Ueber das Schwefelkobalt. Von Th. Hiortdahl. — Wenn man einen Strom von Schwefelwasserstoff über das rothglühende schwarze Kobaltoxyd (Oxyd des Handels) leitet, erhält man geschmolzene Kugeln eines messinggelben stark metallisch glänzenden Sulfürs von der Zusammensetzung Co_4S_3. Dieses Product ist augenscheinlich identisch mit dem Sulfür von Proust. Schmilzt man wasserfreies schwefelsaures Kobalt mit Schwefelbaryum und einem Uebersshuss von Kochsalz zusammen, so bemerkt man nach dem Erkalten in der geschmolzenen Masse eine grosse Menge sehr feiner prismatischer Krystalle. Bisweilen, namentlich bei langsamem Erkalten, scheidet sich der gebildete Baryt in blättrigen Krystallen ab, die von der prismatischen Schwefelverbindung durchwachsen sind. Das Schwefelkobalt, dessen Krystalle gewöhnlich 4—5 Millimeter lang sind, besitzt sehr deutlichen Metallglanz und eine stahlgraue Farbe mit einer Nüance ins Bronzegelbe. Es löst sich in Säuren und selbst, obgleich langsam, in Essigsäure. Bei Gegenwart von Wasser verwandelt es sich nach und nach in schwefelsaures Salz. Die Analyse ergab die Formel CoS. Die Krystalle dieser Verbindung sind nicht magnetisch, während das gelbe Sulfür vom Magneten stark angezogen wird. Die prismatischen Krystalle dieses Schwefelkobalts gleichen sehr denen des natürlich vokommenden Schwefelnickels (Millerit, Haarkies) und sind wahrscheinlich isomerisch damit.

(Compt. rend. 65, 75.)

Ueber die Veränderung des basischen Kobaltcarbonats bei höherer Temperatur und die Bestimmung des Kobalts als Sauerstoffverbindung. Von C. D. Braun. — Ausser den verschiedenen bekannten basischen Kobaltcarbonaten hatte der Verf. Gelegenheit ein solches zu beobachten, das bei 100° getrocknet die Zusammensetzung besass: CoO.HO + $2CoOCO_2$ + 3HO. Nach 12 Stunden langem Erhitzen auf 200° war es zu einem schwarzen Pulver geworden, das der Formel Co_3O_4.CoO.2HO entsprach, nachdem es an der Luft gestanden. Bei 100° verlor diese Combination noch 4,43 Proc. Wasser und hatte dann die Zusammensetzung 4(Co_2O_3.CoO.HO) + HO. Aus der Luft zieht diese Verbindung allmälig Wasser an. — Der Verf. suchte dann die Gewichtszunahme des geglühten Kobaltoxyduloxydhydrats beim Stehen an der Luft zu bestimmen und kam in Bezug auf die Bestimmung des Kobalt in dieser Form zu folgenden Schlüssen: Bei 200° verliert das Kobaltoxyduloxydhydrat sein Wasser nicht vollständig. Bis zur Hellrothgluht erhitzt, geht Kobaltoxyduloxyd in Kobaltoxydul über, überzieht sich aber beim Erkalten mit einer Schicht von Oxyduloxyd. Glüht man ein Kobaltoxyd längere Zeit bei halb bedecktem Tiegel, so kann man, wenn man gleich nach dem Erkalten wiegt, die geglühte Masse als Kobaltoxyduloxyd betrachten. Glüht man zu kurze Zeit, so ist die Zusammensetzung des Körpers eine abweichende, lässt man nach dem Glühen das Glühproduct einige Zeit an der Luft stehen, so verändert es ebenfalls seine Zusammensetzung sowohl durch Aufnahme von Sauerstoff während des Erkaltens und Aufnahme von Wasser nach dem Erkalten.

(Z. analyt. Chem. 6, 75.)

Histoire de la Chimie par Ferdinand Hoefer; 2me édit., revue et augmentée, t. I. Paris, Firmin Didot Frères, Fils et Cie. 1866.

Dieses Werk, dessen erste Ausgabe in 2 Bänden 1842 und 43 von dem damaligen Herausgeber der Revue scientifique et industrielle, dem Dr. Quesneville, veranstaltet wurde, weil, wie jetzt der Verf. erklärt, kein Buchhändler den Verlag einer Geschichte der Chemie damals für rentabel hielt, erscheint jetzt in zweiter Auflage im Verlage einer der angesehensten Pariser Firmen.

Die neue, als durchgesehen und vermehrt angekündigte Auflage hat nicht nur die Auffassung des Gegenstandes und die Art seiner Behandlung aus der ersten Ausgabe beibehalten, sondern auch die ganze Eintheilung und der weitaus überwiegende Theil des Textes sind dieselben geblieben.

Die Aufgabe, die der Verf. sich stellte, ist weniger eine ins Einzelne gehende Darstellung der Entdeckungen und Erfahrungen auf dem Gebiete der Chemie, als vielmehr eine Schilderung der Entwickelung dieser Wissenschaft im engsten Zusammenhange mit dem Wachsthume der menschlichen Bildung überhaupt. Diese Aufgabe hat der Verf. mit gewandter Feder in sehr gefälliger Schreibweise gelöst und dadurch sein Buch auch für jeden der Chemie fern stehenden gebildeten Leser nicht nur zugänglich, sondern auch sehr anziehend und unterhaltend gemacht. Diese populäre Richtung beeinträchtigt indessen nicht das Interesse, das auch der Fachmann der Darstellung abgewinnt. Ueberall finden sich reichliche Literaturnachweise und vielfache Auszüge aus den Quellen. Ja der Verf. sucht den Schmuck seines Werkes vorzugsweise in dem Reichthum an Citaten, besonders solchen, welche auf die ersten und ursprünglichen Quellen zurückgehen. In dem Streben nach diesem Schmucke geht er leider so weit, dass er auch da nur die Originale citirt, wo er diese nicht selbst, sondern andere Werke benutzt hat, die er dann geflissentlich mit Stillschweigen übergeht. Dieses Verfahren hat ihm schon nach dem Erscheinen der ersten Ausgabe eine zwar strenge aber gerechte Kritik [1]) zugezogen, der sich zu erwehren ihm so wenig gelang, dass man in seinem eigenen Interesse wünschen möchte, die jene Kritik begleitenden antikritischen Noten [2]) seien nie geschrieben worden. Wir hätten gewünscht, dass in der neuen Ausgabe das in der früheren begangene Unrecht gut gemacht worden wäre; aber davon ist nicht die Rede, Verf. hat vielmehr in dieser Hinsicht fast Alles ungeändert gelassen. Zwar wird Gmelin's Geschichte der Chemie in der vorliegenden Auflage etwas weniger wegwerfend beurtheilt (préface p. VIII) als in der früheren (p. VI); aber sie soll auch jetzt nur brauchbar sein „pour la connaissance des sources et des dates de découvertes". Nichts desto weniger werden ihr nicht nur ganze Seiten in meist wörtlicher, oft gekürzter und ungenauer Uebersetzung, sondern selbst da die Anordnung der Capitel entnommen, wo diese ganz ohne Zusammenhang in bunter Reihe an einander gefügt sind. Gmelin wird dabei als vermittelnde Quelle nirgends erwähnt, sondern nur die aus ihm entnommenen Gewährsleute. Ein Beispiel statt vieler mag genügen.

Hoefer. t. I.	Gmelin. Bd. I.
p. 373. § 32. Mines d'Allemagne.	S. 36—39. Anm p) o) a) b) g); wörtlich.

Darauf folgt, nachdem Gmelin noch in zwei Zeilen das Einsalzen der Fische erwähnt,

---

1) Hermann Kopp, in Quesneville's Revue scientifique et industrielle, 2me série, t. 4 (d. g. F. 20); Paris, 1845. p. 128—152.

2) ebendaselbst.

p. 375. § 33. Culture du pastel. — Kermès.	S. 40.
La culture et la préparation du pastel (isatis tinctoria), qui devait être bientôt remplacée par celle de l'indigo, était, dès le douzième siècle, dans l'état le plus prospère en Lusace et dans la Thuringe. Cette dernière contrée exportait alors près de 1,200,000 fr. de pastel par an[1]). Görlitz était l'entrepôt de ce commerce productif.	. . . und der Anbau und die Bereitung des Waids, den in der Folge die Entdeckung von America und die Einführung des Indigs beinahe gänzlich aus der Färberei verdrängte, in Thüringen[1]) in vollem Gange; auch diese Arbeit, ..., wurde . . . hauptsächlich von Wenden betrieben . . . . Sie, vornehmlich diejenigen aus der Lausniz, zogen jährlich in ganzen Scharen nach Thüringen, um bei der Waidarbeit zu helfen; schon da gab der Waid einen hohen Zoll, und die Stadt Görliz hatte die Stapelgerechtigkeit für den Waid.
1) Wiegleb, Geschichte . . . p. 179.	1) das damals jährlich wohl für 300,000 Thlr. verkaufte. Wiegleb, . . . S. 179.

Auch die folgenden Angaben über den Kermes, über die von Heinrich dem Löwen verschenkten Scharlach-Gewänder, den von der Abtei Prüm und dem Kloster Emmeran erhobenen Zoll an „Johannisblut", sowie der ganze Rest des § sind eine fortlaufende, durch Abkürzung verstümmelte wörtliche Uebersetzung Gmelin's. Wie bei diesem, folgt auch bei Hoefer jetzt ein Abschnitt über Glasmalerei, womit bei Gm. das erste Zeitalter, bei H. die erste Section der zweiten Epoche abschliesst. Nicht genug, dass solche Plagiate unverändert stehen geblieben sind, nachdem die Kritik ihre früher verheimlichte Abstammung nachgewiesen; auch etliche sachliche Irrthümer, auf welche dieselbe Kritik hinwies, sind, vielleicht nicht ohne Absicht, im Texte belassen worden. So soll z. B. auch jetzt noch (p. 150) das durch Eindampfen gewonnene Kochsalz leicht in seinem „Krystallwasser" schmelzen, während das Steinsalz nur durch Feuer bei einer sehr viel höheren Temperatur geschmolzen werden könne. Auch andere irrthümliche Ansichten über die chemische Natur und das Verhalten der Stoffe sind aus der ersten Auflage herüber genommen worden. So soll sich z. B. (p. 196) der Honig durch seine Unfähigkeit zu Alkohol zu vergähren vom Zucker unterscheiden; die Bereitung des Stärkemehles (p. 199) wird irrig aufgefasst, und der Kleber mit dem Amylum verwechselt; ebenso (p. 201) Bittermandelöl mit dem fetten Oele der Mandeln u. dergl. m.

Wenn aber solche Fehler einem Geschichtsschreiber der Chemie nicht unterlaufen sollten, so wird ihnen gegenüber die Kritik entwaffnet, wenn der Verf. in der Vorrede der neuen Auflage wehmüthig klagt, dass er seit einem Vierteljahrhundert den grössten Theil seiner Zeit und Kraft auf compilatorische Arbeiten habe verwenden müssen, um sein täglich Brod zu erwerben. Angesichts dessen wird man geneigt, über die durch den Mangel chemischer Kenntnisse bewirkten Fehler hinwegzusehen und sie als aufgewogen zu betrachten durch vielfache Verbesserungen des Ausdruckes und etliche Zusätze, die die neue Auflage erhalten hat. Das Aufrechterhalten der Plagiate aber und das Bestreben auch da den Schein des Quellenstudiums zu gewinnen, wo doch nur anderer Autoren Arbeit ausgebeutet wird, können wir nicht verzeihen. Möchte sich der Verf. noch in der elften Stunde zur Umkehr entschliessen und wenigstens die im 2. Bande noch reichlicher gesäeten Plagiate aus der neuen Ausgabe tilgen oder auf die richtigen Gewährsmänner zurückführen. Des Verf. eigenes, immerhin grosses Verdienst würde dadurch nicht geschmälert, sondern gehoben werden.

Die Ausstattung des Buches lässt nichts zu wünschen übrig und zeichnet diese Ausgabe sehr vortheilhaft vor der früheren aus.

Neustadt-Eberswalde, 4. Aug. 1867. **Lothar Meyer.**

Ueber die Abkömmlinge der Ricinusölsäure.

Von Karl Ulrich.

(Dissertation. Göttingen 1867.)

Darstellung der Ricinölsäure: Das Bleipflaster der unreinen Säure wird mit etwa 90proc. Alkohol ausgezogen, welcher in kurzer Zeit bedeutende Mengen davon aufnimmt und aus der filtrirten Lösung der Alkohol bis zur starken Concentration abdestillirt. Beim Erkalten scheiden sich die in geringer Menge vom Alkohol mit aufgelösten Bleisalze der im Ricinusöl noch vorhandenen festen fetten Säuren daraus ab. Zu der nochmals filtrirten Lösung wird in kleinen Quantitäten so lange Salzsäure gesetzt, bis die über dem herausgefällten Chlorblei stehende klare Flüssigkeit durch einige Tropfen derselben keine Trübung mehr erfährt, und man erhält so nach dem Abfiltriren des Chlorbleis eine gelbgefärbte alkoholische Lösung von Ricinölsäure. Um diese sogleich von den Oxydationsproducten zu befreien, setzt man zu derselben bis zu einem geringen Ueberschuss Ammoniak, verdünnt stark mit Wasser und fällt mit Chlorbaryum. Das so erhaltene ricinölsaure Baryum reinigt man durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, wobei ein Schmelzen desselben mit Vorsicht vermieden werden muss, und scheidet endlich aus dem durch Waschen mit Wasser sorgfältig vom Alkohol befreiten Baryumsalz mittelst verdünnter Salzsäure die Ricinusölsäure ab.

Phosphorchlorid und Ricinölsäure. 1 Molecül Phosphorchlorid wirkt in der Kälte sehr lebhaft auf 2 Molecüle Ricinölsäure ein. $\text{Є}_{18}H_{34}\Theta_3 + 2PCl_5 = \text{Є}_{18}H_{32}Cl_2\Theta + 2P\Theta Cl_3 + 2HCl$. Der entstandene Körper ist ein schweres Oel, welches in Wasser sofort zu Boden sinkt. Dieses wirkt in der Kälte langsam auf dasselbe ein, und nach einigem Stehen damit kommt eine leicht bewegliche scharf riechende Flüssigkeit an die Oberfläche, welche einen Chlorgehalt zeigt, der demjenigen einer Monochlorölsäure $\text{Є}_{18}H_{33}Cl\Theta_2$ entspricht. Diese Verbindung, mit Natriumamalgam und Wasser behandelt, behielt einen starken Gehalt an Chlor, konnte also nicht in Oelsäure übergeführt werden. Mit alkoholischer Kalilauge entstand ein fast chlorfreies dickflüssiges Oel, welches ganz die Eigenschaften der Ricinusölsäure besass. $\text{Є}_{18}H_{33}Cl\Theta_2 + KH\Theta = \text{Є}_{18}H_{34}\Theta_3 + KCl$. Wasserstoff nimmt die Ricinölsäure nicht auf.

I. *Ricinölsäuredibromid* $\text{Є}_{18}H_{34}Br_2\Theta_3$. Setzt man nach und nach zu kalt gehaltener *reiner* Ricinölsäure unter fortwährendem Umrühren der Flüssigkeit Brom in kleinen Mengen, so wird dasselbe unter starker Erwärmung, aber ohne Gasentwicklung aufgenommen. Das Oel bleibt dabei zuerst ganz farblos.

Die Masse wird gegen Ende des Processes sehr dickflüssig und man fährt im Zusatz von Brom fort, bis sie vollständig die rothbraune Farbe desselben angenommen hat. Daraus, dass die Ricinölsäure das Brom ohne Gasentwicklung aufnimmt, und aus einer Vergleichung

der Menge angewandter Ricinusölsäure und der bis zur Färbung durch Brom verbrauchten Menge Brom, welche auf 1 Aeq. der erstern etwas mehr als 2 Aeq. beträgt, lässt sich mit Sicherheit schliessen, dass zu 1 Molecül Ricinölsäure 2 Atome Brom hinzugetreten sind.

Das entstandene Ricinölsäuredibromid befreit man theils durch freiwilliges Verdunsten und Waschen mit Wasser vom überschüssigen Brom, verseift dann mit dünner Kalilauge (1 Aeq.) und scheidet die Säure mit HCl ab. Sie wird durch die Kalilauge theilweise zersetzt.

Das zuerst fast farblose Oelsäuredibromid wurde im luftleeren Raum über Schwefelsäure allmälig gelbbraun durch Bromabgabe, schnell beim Erhitzen. Es ist schwerer als Wasser und darin unlöslich; in Alkohol löst es sich leicht, noch leichter in Aether. Durch Wasserstoff kann das Brom nicht ersetzt werden.[1])

Die Kali- und Ammoniakseife des Ricinölsäuredibromids sind in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkohol. Die andern Salze der Säure bilden zähe klebrige Massen, welche aus einer Lösung in Alkohol auf keine Weise krystallinisch erhalten werden können.

II. *Alkoholische Kalilauge und Ricinusölsäuredibromid bei gewöhnlicher Temperatur. Monobromricinölsäure,* $C_{18}H_{33}BrO_3$. Setzt man zu Ricinölsäuredibromid eine alkoholische Lösung von mindestens 2 Aeq. Kalihydrat, so findet eine lebhafte Einwirkung unter Abscheidung von Bromkalium statt. Die Masse erwärmt sich hierbei so stark, dass der Alkohol ins Sieden geräth. Nachdem die Reaction vollendet ist und das Bromkalium sich zu Boden gesetzt hat, kann man die darüberstehende braungefärbte Flüssigkeit klar abgiessen. Die Menge des mit absolutem Alkohol ausgewaschenen Bromkaliums zeigt sich nahezu entsprechend 1 Aeq. Bromwasserstoff; daher Monobromricinölsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$ entstanden sein muss: $C_{18}H_{34}Br_2O_3 + 2KHO = C_{18}H_{32}KBrO_3 + KBr + 2H_2O$. Aus der mit Wasser stark verdünnten alkoholischen Lösung wird durch Salzsäure die Monobromricinölsäure als schweres Oel ausgeschieden. Durch Waschen mit Wasser von Chlorkalium und überschüssiger Salzsäure befreit, bildet sie nach dem Trocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure ein gelblich gefärbtes, dickflüssiges, vollkommen klares Oel von schwachem angenehm ätherischem Geruch, welcher aber nur Zersetzungsproducten zuzuschreiben ist. Die Monobromricinölsäure verändert sich beim Trocknen bis 100° gar nicht und ist zum Theil unverändert flüchtig. In Wasser ist sie unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie verseift sich mit Kali und Ammoniak leicht und die erhaltenen Seifen geben mit wenig Wasser eine vollkommen klare Lösung.

---

1) Die Brombestimmungen, sowie alle andern in dieser Arbeit sind nach der von Carius angegebenen Methode durch Erhitzen der Verbindungen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zusammengeschmolzenen Glasrohre gemacht. Wird dazu nicht eine Auflösung von salpetersaurem Silber in Wasser genommen, sondern dieses im festen Zustande hinzugefügt, so genügt zur vollständigen Zersetzung dieser Bromverbindungen ein 4- bis 6stündiges Erhitzen auf 120°.

III. *Alkoholische Kalilauge und Monobromricinölsäure bei 80°. Ricinstearolsäure,* $C_{18}H_{32}O_3$. Erhitzt man Monobromricinölsäure mit einer alkoholischen Lösung von wenigstens 2 Aeq. Kalihydrat ungefähr 8 Stunden in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler *nur* bis zum Sieden des Alkohols (etwa 80°), so findet eine Ausscheidung von Bromkalium statt. Giesst man darnach die vollkommen klare Lösung ab, so scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser durch Zusatz von Salzsäure eine feste Verbindung in hellgelben Flocken aus.

$$C_{18}H_{33}BrO_3 + KHO = \underset{\text{Ricinstearolsäure}}{C_{18}H_{32}O_3} + KCl + H_2O.$$

Die rohe Säure zeigt einen starken Geruch nach Capryalkohol, woraus hervorgeht, dass die Monobromricinölsäure neben der Bromwasserstoffabspaltung durch die alkoholische Kalilauge eine Spaltung in Caprylalkohol und Sebacinsäure erfährt. Um die Säure zu reinigen, schmilzt man sie um und wäscht sie wiederholt mit heissem Wasser, bis der Geruch nach Caprylalkohol verschwunden ist. Dann presst man sie sehr *sorgfältig* zwischen Papier aus bis sie farblos ist und krystallisirt sie aus Alkohol um, aus dem sie sich in Nadelbüscheln oder grossen Warzen ausscheidet. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether; in Wasser ist sie unlöslich. Sie schmilzt bei 51°. Beim weitern Erhitzen zeigt sie sich sehr beständig, und lässt sich mit geringem Rückstand unzersetzt verflüchtigen.

Man kann bei der Darstellung der Ricinstearolsäure auch direct von dem Ricinölsäuredibromid ausgehen, indem man dasselbe am besten mit einer alkoholischen Lösung von 4 Aeq. Kalihydrat 8 Stunden in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler kocht. Es werden meist nur 30 Proc. Säure erhalten.

Die Ricinstearolsäure ist einbasisch und gehört zu den Fettsäuren. Sie verseift sich mit den Alkalien leicht. Das Ammoniumsalz krystallisirt aus der concentrirten warmen Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak in Flocken von feinen kurzen Nadeln. Es löst sich leicht in Wasser auf. Beim Erhitzen der Lösung auf 100° entwickelt es Ammoniak und geht zunächst in ein saures Salz über. Beim fortgesetzten Kochen der Lösung entweicht das Ammoniak vollständig, und es bleibt endlich reine Ricinstearolsäure zurück. Das Kaliumsalz giebt selbst mit kaltem Wasser leicht eine klare Lösung. Aus der concentrirten warmen Lösung krystallisirt es in Gruppen von sehr feinen Nadeln und beim allmäligen Verdunsten der Lösung erstarrt das Ganze endlich zu einer blätterigen Masse. Das Natriumsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden. — *Ricinstearolsaures Baryum* $(C_{18}H_{30}(HO)O_2)_2Ba$. Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum erhalten. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten fällt das ricinstearolsaure Baryum in Form seidenglänzender weicher Krystallblättchen heraus. Es ist unlöslich in Aether. Es schmilzt bei einer Temperatur von 135°

ohne Zersetzung; erst in höherer Temperatur fängt es an sich zu bräunen. — *Ricinstearolsaures Silber* $C_{18}H_{30}(HO)O_2Ag$. Aus dem Ammoniaksalz durch salpetersaures Silber gefällt, bildet es einen körnigen Niederschlag, der sich im feuchten Zustande am Lichte färbt. Er lässt sich aber im Dunkeln bis 100° ohne Veränderung erhitzen, über 100° tritt Zersetzung ein. Das Salz löst sich in Aether sehr wenig, in heissem Alkohol zersetzt es sich allmälig unter Schwärzung.

Von derselben allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}O_3$ wie die Ricinstearolsäure ist die Guajacsäure, $C_6H_8O_3$.

IV. *Brom und Monobromricinölsäure* $C_{18}H_{33}Br_3O_3$. Wird zu kaltgehaltener Monobromricinölsäure allmälig Brom hinzugesetzt, so findet, wie bei der Ricinölsäure, eine Aufnahme desselben ohne Entwicklung von Dämpfen und unter Erwärmung statt. Indessen nimmt die zuerst wenig gefärbte Masse bald eine braune Farbe an und das Ende der Umsetzung lässt sich schwierig feststellen. Bei Anwendung von 16 Grm. Monobromricinölsäure wurden 8 Grm. Brom verbraucht; bei Aufnahme von 2 Aeq. Brom würden 16 Grm. Monobromricinölsäure 6,8 Grm. Br erfordern.

Die Verbindung wurde vom überschüssigen Brom durch freiwilliges Verdunsten und Waschen mit Wasser gereinigt und so als dickflüssiges, gelbgefärbtes, *äusserst* unbeständiges Oel erhalten, das nicht analysirt werden konnte.

V. *Alkoholisehe Kalilauge und Dibromid der Monobromricinölsäure.* Alkoholische Kalilauge wirkt in der Kälte auf das frisch bereitete, durch Wasser und freiwilliges Verdunsten vom überschüssigen Brom befreite, ungetrocknete Dibromid der Monobromricinölsäure unter Abscheidung von Bromkalium heftig ein. Giesst man nach Beendigung der Einwirkung die über dem Bromkalium stehende klare Flüssigkeit ab, so scheidet nach Verdünnung derselben mit Wasser Salzsäure daraus eine Verbindung ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen ein hellgelbes, klares, dickflüssiges Oel bildet. Wahrscheinlich Monobromricinölsäure, da man beim mehrstündigen Erhitzen desselben mit alkoholischer Kalilauge auf 120° Ricinstearolsäure erhält.

VI. *Ricinelaïdinsäuredibromid* $C_{18}H_{34}Br_2O_3$. Sehr gute Resultate gab ein Verfahren, welches bei der Darstellung der Gaïdinsäure aus Hypogäasäure und der Brassidinsäure aus Erukasäure schon mit Erfolg angewendet war, auch zur Ricinelaïdinsäuregewinnung. Hiernach wird die reine Ricinölsäure mit gewöhnlicher, reiner Salpetersäure so lange erhitzt, bis sich rothe Dämpfe anfangen zu entwickeln und eine weitere Einwirkung der Salpetersäure dadurch verhindert, dass man das Gefäss in kaltem Wasser schnell abkühlt. Die zuerst flüssige Masse erstarrt dann und kann ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Man erhält auf diese Weise die Ricinelaïdinsäure $C_{18}H_{34}O_3$ in Büscheln langer, weicher und seidenglänzender Nadeln; sie löst sich leicht in Alkohol und schmilzt bei 50°.

Setzt man zu kaltgehaltener Ricinelaïdinsäure Brom, so wird dieses unter Erwärmung *aber ohne Gasentwicklung* aufgenommen. Gleich zu Anfang der Einwirkung verwandelt sich die Masse in einen zähen Teig, so dass die andere Menge Brom damit zusammen gerieben werden muss. Bleibt die Farbe des Broms, so wäscht man die Masse mit Wasser. Das so erhaltene dickflüssige, wenig gefärbte, schwere Oel, welches auch bei längerem Stehen vollkommen flüssig blieb, war $C_{18}H_{34}Br_2O_3$. Beim Trocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure färbt sich das Bromid allmälig.

VII. *Alkoholische Kalilauge und Ricinelaïdinsäuredibromid.* Alkoholische Kalilauge wirkt in der Kälte auf Ricinelaïdinsäuredibromid unter Abscheidung von Bromkalium ein, indess kommt hierbei der Alkohol nicht zum Sieden. Die nach vollendeter Einwirkung ausgeschiedene Menge Bromkalium zeigte sich fast einem Molecül Bromwasserstoff äquivalent. Es ist hier also schon in der Kälte eine Abspaltung von 1 Aeq. HBr vor sich gegangen und die Monobromricinelaïdinsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$ entstanden. Aus der alkoholischen Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Salzsäure ein schweres Oel ausgeschieden, welches denselben ätherischen Geruch zeigte wie die Monobromricinölsäure. Dasselbe blieb nach dem Trocknen vollkommen durchsichtig und war fast reine Monobromricinelaïdinsäure. Beim Erwärmen der Monobromelaïdinsäure mit alkoholischer Kalilauge scheidet sich erst bei 150° Bromkalium ab, und aus der mit Wasser stark verdünnten Flüssigkeit scheidet Salzsäure eine feste Säure in gelblichen Flocken ab. Werden diese durch Umschmelzen und Waschen mit heissem Wasser, und durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, so scheiden sich kurze, starke Nadeln ab, die erst bei 71° schmelzen; hieraus und ferner aus dem Umstande, dass die Masse aus dem geschmolzenen Zustande nicht in Warzen, sondern in rosettenartigen Scheiben erstarrt, geht hervor, dass dieselbe keine Ricinstearolsäure ist.

VIII. *Brom und Ricinstearolsäure.* 1. *Ricinstearolsäuredibromid* $C_{18}H_{32}Br_2O_3$. Setzt man zu fein zerriebener, kaltgehaltener Ricinstearolsäure tropfenweise Brom, so werden unter starker Erwärmung, aber ohne Entwicklung von Dämpfen, 2 Aeq. davon aufgenommen. Der Punct, wann die Einwirkung vorüber ist, lässt sich wie bei der Ricinölsäure sehr gut erkennen. Die Verbindung wurde durch Waschen und Verseifen gereinigt. Sie bildet ein dickflüssiges, gelbliches, klares Oel, schwerer als Wasser. Die Kaliseife löst sich schon in kaltem Wasser auf.

2. *Ricinstearolsäuretetrabromid* $C_{18}H_{32}Br_4O_3$. Die vollständige Sättigung der Ricinstearolsäure durch Brom findet statt, wenn man sie mit wenigstens 4 Aeq. Brom lange Zeit in einem verschlossenen Kolben dem hellen Tageslichte aussetzt. Beim Oeffnen des Gefässes entweicht etwas Bromwasserstoff. Nach dem Waschen bildet das Tetrabromid der Ricinstearolsäure ein wenig gefärbtes, sehr dickflüssiges

und schweres Oel. Es ist ziemlich unbeständig und färbt sich bei längerem Aufbewahren unter dem Exsiccator allmälig dunkler.

IX. *Alkoholische Kalilauge und Ricinstearolsäuredibromid und Ricinstearolsäuretetrabromid.* Setzt man zu Ricinstearolsäuredibromid alkoholische Kalilauge, so findet in der Kälte keine bemerkbare Einwirkung statt. Beim längeren Stehen scheiden sich daraus zwar einzelne Krystalle aus, die dem Bromkalium ähnlich sehen, indess sind dies wahrscheinlich nur Krystalle des sich aus der concentrirten Lösung ausscheidenden Kalisalzes des Dibromids. Nach mehrstündigem Erhitzen der alkoholischen Lösung in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 150° hatte sich Bromkalium abgeschieden und beim Zusatz von Salzsäure zu der mit Wasser stark verdünnten Flüssigkeit schied sich ein leichtes Oel aus, welches einen starken Geruch nach Caprylalkohol besass. Dasselbe wurde nach längerem Stehen fest und zeigte an seiner Oberfläche die characteristischen Warzen der Ricinstearolsäure. Auch der Schmelzpunct der gereinigten Verbindung zeigte, dass sie Ricinstearolsäure sei. Jedoch kann in dem öligen Product, was daneben in grösserer Menge entstanden war, noch eine wasserstoffärmere Säure enthalten sein. Auf das Ricinstearolsäuretetrabromid wirkt alkoholische Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur heftig, unter starker Erwärmung und Abscheidung grosser Mengen von Bromkalium ein. Die davon abgegossene Flüssigkeit wurde in einem zugeschmolzenen Glasrohre etwa 6 Stunden auf eine Temperatur von 150° erhitzt. Salzsäure schied aus der mit Wasser verdünnten Lösung ein leichtes dunkel gefärbtes und stark nach Caprylalkohol riechendes Oel ab, aus welchem sich nach einiger Zeit nur ganz vereinzelte Warzen heraus krystallisirten; diese schienen ihrem Aussehen nach Ricinstearolsäure zu sein.

X. *Einwirkung rother rauchender Salpetersäure auf Ricinstearolsäure.* Wird zu kaltgehaltener Ricinstearolsäure tropfenweise rothe rauchende Salpetersäure hinzugesetzt, so findet unter Entweichung bedeutender Mengen von Untersalpetersäuredämpfen eine heftige Einwirkung statt. Treten diese bei Zusatz neuer Mengen Salpetersäure nicht mehr auf, so ist die Reaction vollendet und das erhaltene Product bildet ein grüngefärbtes Oel, aus dem sich beim Stehen nur wenig feste Körner ausscheiden. Dieses Oel enthält keine Oxyverbindung der Ricinstearolsäure, vielmehr ist bei der starken Einwirkung eine tiefer greifende Zersetzung der ganzen Masse vor sich gegangen. Es treten hierbei eine Menge verschiedener Producte auf, im Allgemeinen diejenigen, die Arppe durch Erhitzen von Ricinölsäure mit Salpetersäure erhielt, z. B. Azelsäure (Schmelzpunct 106°) u. A.

XI. *Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf Ricinstearolsäure bei 100° (Ricinstearoxylsäure* $C_{18}H_{32}O_4$). Wird fein gepulverte Ricinstearolsäure mit etwa dem $1\frac{1}{2}$ fachen Gewicht frisch gefällten feuchten Silberoxyds innig zusammengerieben und geschmolzen, so wird die pflasterartige Masse fest. Nach dem Abgiessen des Wassers und allmäligem Trocknen konnte dieselbe zu einem Pulver zer-

rieben werden. Dieses wurde in einem Kolben mit Wasser sechs bis acht Stunden auf 100° erhitzt, wonach sich die innere Fläche des Gefässes vollkommen mit einem Silberspiegel bedeckt hatte. Zersetzt man das Silbersalz durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, und zieht nach dem Erkalten die ausgeschiedene feste Säure mit Aether aus und filtrirt, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine harte, alabasterartige Masse zurück. Dieselbe war noch gelb gefärbt durch ein scharfriechendes Oel, von dem sie durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol möglichst zu befreien ist.

Die so erhaltene *Ricinstearoxylsäure* $\Theta_{18}H_{32}\Theta_4$ krystallisirt aus Alkohol in baumförmig gruppirten, kurzen weissen Nadeln. Sie schmilzt bei 78° und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie erstarrt zu einer sehr harten alabasterartigen Masse. Die Säure ist einbasisch. Mit wässrigen Alkalien verseift sie sich sehr leicht. Das Ammoniumsalz scheidet sich aus einer warmen Lösung derselben in Ammoniak in kleinen ringförmig gruppirten Nadeln ab, die sich in Alkohol leicht lösen. — Das Silbersalz $\Theta_{18}H_{31}Ag\Theta_4$ wurde dargestellt durch Fällen der alkoholischen Lösung des Ammoniaksalzes mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silber. Hierbei scheidet es sich als durchscheinender körniger Niederschlag ab, der sich im feuchten Zustande am Lichte schnell färbt. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure bildet es ein wenig gefärbtes unkrystallinisches Pulver. Ueber 100° zersetzt es sich. Es ist unlöslich in Aether und wird durch kochenden Alkohol vollkommen zersetzt.

Das Baryumsalz $(\Theta_{18}H_{31}(H\Theta)\Theta_3)_2Ba$. Zu einer möglichst neutralen wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes wurde Chlorbaryum gesetzt. Hierbei fiel ricinstearolsaures Baryum als voluminöser Niederschlag. Der gewaschene Niederschlag in Alkohol gelöst, schied sich als Gallerte ab.

Die Ricinstearoxylsäure ist eine ungesättigte Verbindung; sie nimmt ohne Gasentwicklung Brom auf. Hierdurch unterscheidet sie sich wesentlich von der mit ihr isomeren Stearoxylsäure, welche vollständig gesättigt ist.

XII. *Silberoxyd, Wasser und Ricinölsäuredibromid bei 100°.* Reibt man das Ricinölsäuredibromid mit dem gleichen Gewicht feuchten, frisch gefällten Silberoxyds innig zusammen, so zeigt die zähe Masse hierbei keine merkliche Erwärmung, sie wird jedoch nach einem geringen Erhitzen auf dem Wasserbade so hart, dass sie nach dem Trocknen gepulvert werden konnte. Das Pulver mit Wasser zusammen in einem Kolben ungefähr 8 Stunden im Wasserbade erhitzt, zersetzt sich unter Entweichen von Caprylalkohol. Ein dabei entstandenes Silbersalz durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedene Verbindung in Aether aufgelöst, gab nach dem Filtriren und Verdunsten des Aethers ein goldgelb gefärbtes Oel von ranzigem Geruch, aus welchem sich nach dem Erkalten und einigem Stehen weisse Krystalle in dem Maasse abschieden, dass die Masse

beinahe fest wurde. Zur Trennung derselben von dem ölartigen Körper verseift man das Ganze mit Ammoniak, fällt die verdünnte Lösung mit essigsaurem Blei, und zieht das Bleipflaster mit Aether aus. Dieser hinterliess einen Theil desselben ungelöst, während die Flüssigkeit stark gelb gefärbt erschien.. Man filtrirt die letztere ab und zersetzt sie mit verdünnter Salzsäure. Hierbei aber färbte sich die ätherische Schicht nach und nach vollständig dunkelbraun und hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers ein unreines, sehr dunkel gefärbtes Oel, aus dem sich nach längerem Stehen immer noch feste Massen ausschieden. Das auf dem Filter zurückgebliebene Bleisalz schüttelt man mit verdünnter Salzsäure und Aether. Die abfiltrirte Lösung liess nach dem Verdunsten des Aethers eine feste, noch gelb gefärbte Verbindung zurück. Nach Reinigung derselben mittelst Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol entstanden baumförmig gruppirte, kurze, in Alkohol leicht lösliche Krystallnadeln von bei 78° schmelzender *Ricinstearoxylsäure.*

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Prof. Baeyer ausgeführt.

Rhodanverbindungen des Quecksilbers.

Von J. Philipp.

(Akd. z. Berlin. 1867, 206.)

Durch Rhodankalium entsteht, wie Wöhler fand, in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd ein weisser Niederschlag, der in einem Uebermaass beider Salze auflöslich und *Quecksilberrhodanid* $Hg(CNS)_2$ (Pharaoschlange) ist. Im Licht scheint das Salz oberflächlich in Quecksilberrhodanür überzugehen. Aus kochendem Wasser krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen und scheidet sich in der gleichen Gestalt ab, wenn man Quecksilberoxyd mit Rhodanwasserstoffsäure kocht. *Kaliumquecksilberrhodanid* $KHg(CNS)_3$ entsteht, wenn man salpetersaures Quecksilberoxyd so lange zu Rhodankalium fügt, bis sich der anfangs entstehende weisse Niederschlag in eine gelbliche krystallinische Masse verwandelt, das Ganze erwärmt, und die entstandene Auflösung erkalten lässt. Man erhält es auch durch Auflösen von Quecksilberrhodanid in Rhodankalium. Dieses Doppelsalz ist in warmem Wasser ziemlich leicht löslich; von grösseren Mengen kalten Wassers wird es zersetzt, indem ein Theil Quecksilberrhodanid sich abscheidet. In der Hitze hinterlässt es Rhodankalium und Schwefelkalium.

Quecksilbercyanid-Rhodankalium $K(CNS).Hg(CN)_2+2aq$. Beim Vermischen der beiden Bestandtheile erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei des von Böckmann beschriebenen Salzes. Es lässt sich aus Wasser umkrystallisiren. *Quecksilberjodid-Rhodankalium* HgJ_2.

2K(CNS) + 2 aq. Das Quecksilberjodid löst sich leicht in Rhodankalium auf; die gesättigte Auflösung giebt mit Wasser einen gelben Niederschlag von Quecksilberjodid, der beim Stossen, Schütteln oder Erhitzen roth wird; in der Flüssigkeit bleibt wenig Quecksilber aufgelöst. Die gesättigte Lösung giebt beim Verdunsten ein gelblich gefärbtes Doppelsalz, welches an der Luft zerfliesst. Enthält die Auflösung des Quecksilberjodids einen Ueberschuss von Rhodankalium, so wird sie von Wasser nicht gefällt.

Aus den gemeinsamen Lösungen von Quecksilber-bromid oder chlorid und Rhodankalium krystallisirt Bromkalium oder Chlorkalium, später das Doppelsalz von Quecksilberrhodanid und Rhodannatrium. Aus sehr gesättigten Lösungen von Quecksilberchlorid und Rhodankalium scheidet sich sogar unter Trübung allmälig Quecksilberrhodanid ab. Umgekehrt entsteht auch Quecksilberchlorid, wenn Quecksilberrhodanid auf Chlorkalium wirkt. Das Quecksilberfluorid verhält sich wie die Oxydsalze gegen Wasser und Rhodankalium.

Mercurammoniumoxyrhodanid $NH_2Hg.CNS,HgO$, entsteht, wenn Ammoniak zu Kaliumquecksilberrhodanid gebracht wird und bildet einen gelben Niederschlag, den Claus für basisches Quecksilberrhodanid hielt. Am Licht wird die Verbindung grau, durch Jodkalium braun (Rammelsberg). Auch durch Erwärmen von Quecksilberrhodanid in Ammoniak entsteht eine gelbe, in der Hitze sich ähnlich verhaltende Verbindung. *Quecksilberrhodanür* $Hg_2(CNS)_2$, diese von Hermes angezweifelte Verbindung, ist schon von Claus dargestellt worden. Man muss zur Darstellung eine verdünnte saure Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls im Ueberschuss zum Rhodankalium setzen. Zuerst scheidet sich stets Quecksilberrhodanid und Quecksilber ab. Beim Stehen bildet sich dann Rhodanür:

$$Hg(CNS)_2 + Hg_2N_2O_6 = Hg_2(CNS)_2 + HgN_2O_6.$$

Das Rhodanür ist weiss, in Wasser unlöslich, wird von Alkalien geschwärzt, von kochender Chlorwasserstoffsäure gleichwie von Rhodankalium unter Quecksilberabscheidung gelöst und quillt in der Hitze ähnlich aber weniger stark als das Rhodanid auf.

Ueber den Farbstoff des Safrans.

Von Dr. Bernh. Weiss.

(Journ. pr. Chem. 101, 65.)

Die früheren Untersuchungen des Safranfarbstoffes (Polychroit) von Henry, Lagrange, Quadrat, gaben so verschiedene Resultate, dass diese Chemiker nicht die gleiche Substanz unter Händen gehabt haben können. Eine Verschiedenheit des Materials konnte durch die verschiedenen Gewinnungsmethoden bewirkt sein, es kam

also besonders darauf an, einen Weg zu finden zur Darstellung des Farbstoffes, bei dessen Befolgung derselbe eine Veränderung nicht erleiden konnte. Der bei 100° getrocknete Safran wurde zunächst mit Aether ausgezogen und dadurch Fette, Wachs und ätherisches Oel entfernt. Von 1 Pfd. Safran konnte von diesem ätherischen Oele noch nicht so viel erhalten werden, dass eine Elementaranalyse davon gemacht werden konnte. Das Oel ist schwach gelb gefärbt, besitzt den süsslichen Geruch des Safrans in hohem Grade und verharzt sich beim Stehen an der Luft. In Wasser verschwindet es und das Wasser besitzt dann eine saure Reaction. In den Safrannarben bleiben, nach dem Ausziehen mit Aether, ausser dem unveränderten Farbstoff Gummi, Pflanzenschleim, Zucker und die Aschenbestandtheile zurück. Durch Behandlung mit Wasser gehen diese Körper alle in Lösung; aus dieser Lösung lassen sich durch absoluten Alkohol Gummi, Pflanzenschleim und die meissen Aschenbestandtheile fällen, aus der weingeistigen Flüssigkeit kann man aber den Farbstoff nachher mit Aether abscheiden, nur ganz geringe Mengen von Salzen fallen mit ihm. Der Farbstoff scheidet sich in Form eines orangerothen durchsichtigen Niederschlages ab, der eine honigartige Consistenz besitzt. Ueber Schwefelsäure trocknet er zu einer spröden glasglänzenden rothen Masse ein, die an der Luft zerfliesst und in Wasser und verdünntem Weingeist leicht löslich ist. In absolutem Alkohol löst sich nur wenig, die ganze Masse wird aber dabei in Folge der Wasserentziehung pulverig. Schweflige Säure entfärbt den Farbstoff nicht, Schwefelwasserstoff färbt ihn dunkler, salpetrige Säure und Chlor entfärben ihn leicht. — Der so erhaltene Farbstoff war aber noch nicht rein, er enthielt noch Salze und Zucker. Keine der gewöhnlichen Methoden führte zum Ziel um den Farbstoff ganz rein zu bekommen. Die directe Untersuchung des Polychroits hatte aber auch keine Wichtigkeit, das Auftreten des oben erwähnten ätherischen Oeles und des Zuckers zeigte, dass in dem oben beschriebenen Farbstoffe schon Zersetzungsproducte enthalten waren. Der Polychroit wird, wie schon Henry angab, durch Schwefelsäure leicht gespalten in einen secundären Farbstoff, in Zucker und in ein ätherisches Oel. Der Polychroit scheint danach ein Glycosid zu sein, durch dessen Zerlegung der aromatische Bestandtheil gebildet wird. Der Verf. stellte sich nun die Aufgabe diese Spaltungsproducte des Safranfarbstoffes zu untersuchen. Der honigartige Farbstoff wurde in Wasser gelöst und in einer Retorte unter Einleiten von Wasserstoffgas mit Schwefelsäure versetzt. Ein Ueberschuss der letzteren muss möglichst vermieden werden, weil sonst bei der nachherigen Destillation leicht eine Bräunung des secundären Farbstoffes eintritt. Durch die Schwefelsäure wird nun der secundäre Farbstoff (Crocin) in Form eines schön rothen Pulvers abgeschieden. In Wasser löst er sich wenig, in Alkohol leicht und wird aus dieser Lösung durch Aether wieder gefällt. In verdünnten Lösungen der Alkalien löst er sich leicht und wird durch Säuren wieder daraus gefällt. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich, mit ihm zusammengebracht, blau, violett,

endlich braun. Concentrirte Salpetersäure grün, gelb und braun. Die Elementaranalyse des rothen Pulvers und der Verbindung des Farbstoffs mit Bleioxyd, das man durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von Crocin mit einer alkoholischen Lösung von Bleizucker bekommt, führte zu der Formel $C_{32}H_{18}O_{12}$, das Bleisalz ist $C_{32}H_{17}O_{11}$ PbO. — Bei der Fällung des Polychroits aus alkoholischer Lösung durch Aether bleibt der Aether immer mehr oder weniger gefärbt. Beim Abdestilliren des Aethers scheidet sich dann ein rother Farbstoff aus, der fast in allen Eigenschaften dem Crocin gleicht, nud in Alkohol weniger, in Wasser leichter löslich ist. Die Analyse zeigte, dass er Crocinhydrat $C_{32}H_{18}O_{12}.HO$ ist. — Das beim Zersetzen des Polychroits entstehende ätherische Oel hat eine gelbe Farbe und besitzt den aromatischen Geruch des Safrans in hohem Grade. Sein Siedepunct liegt zwischen 208 und 210°, es löst sich in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. In Wasser zersetzt es sich; es bleiben nur weisse Häutchen von den Oeltropfen im Wasser, das Wasser reagirt dann sauer. Silberlösung wird von dem Oel, namentlich bei Gegenwart von Ammoniak, reducirt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{20}H_{14}O_2$.

Interessant war es schliesslich noch die Menge des bei der Zersetzung des Polychroits gebildeten Zuckers zu bestimmen, dadurch konnte man einen Rückschluss auf die Zusammensetzung des Polychroits selbst machen. Der Verf. beobachtete nun, dass sich 19,49 Proc. des angewandten Polychroits an Zucker bei dieser Reaction bilden und das führte ihn zu der Annahme, dass der Polychroit bestände aus:

(2 Mol. secund. Farbstoff)		(1 Mol. äther. Oel)		(1 Mol. Traubenzucker)		(1 Mol. Wasser)
$C_{64}H_{36}O_{24}$	+	$C_{20}H_{14}O_2$	+	$C_{12}H_{12}O_{12}$	—	H_2O_2,

dass ihm also die Formel zukäme $C_{96}H_{60}O_{36}$. Diese Formel würde 19,6 Proc. Zucker bei der Zersetzung fordern.

Bemerkungen über Copaivabalsam.

Von F. A. Flückiger.

(Journ. pr. Chem. 101, 235.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Harzsäfte unserer Abietineen unter Wasseraufnahme fest werden und Abietinsäure bilden. Die amorphen Harze enthalten ausserdem ätherische Oele. Ganz ähnliche Verhältnisse kommen bei den Harzen vor, welche von den Copaifera-Arten geliefert werden. Auch von dem Copaivabalsam sind krystallisirte Säuren bekannt. Roussin hat beobachtet, dass Copaivabalsam nur bei Gegenwart von Wasser sich mit den alkalischen Erden verbindet. Der Verf. stellte sich nun die Aufgabe zu unter-

suchen, ob zwischen dem Copaivabalsam und den daraus darzustellenden Säuren eine ähnliche Beziehung bestände, wie zwischen dem Colophonium und der Abietinsäure. Zunächst untersuchte er die Abietinsäure noch näher. Zu ihrer Darstellung übergiesst er grob gepulvertes Colophonium öfters mit dem doppelten Gewichte Weingeist von 70 Volumprocenten, schüttelt die Masse um und lässt sie einige Stunden auf 50—60°. Das Colophonium geht dabei in ein Krystallpulver über, das aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Er erhielt so Krystalle von Abietinsäure bis zu 5 Mm. Länge. Auch als er einen Strom von trockner Salzsäure in eine Lösung von Colophonium in der 7fachen Menge 70proc. Weingeistes leitete, erhielt er reine Abietinsäure. Bei 120° wird sie weich, bei 135° beginnt sie zu schmelzen, grössere Mengen aber sind nicht unter 150° zur vollständigen Verflüssigung zu bringen. Beim Erkalten krystallisirt die Säure nicht wieder. Versuche, die der Verf. nun anstellte, um aus Copaivabalsam durch ähnliche Behandlung Copaivasäure zu bekommen, führten nicht zum Ziele. Die Copaivasäure wird nicht einfach durch Wasseraufnahme aus dem Copaivabalsam gebildet, die Copaivasäure scheint schon fertig in dem Balsam enthalten zu sein. Um sie zu gewinnen, schüttelt der Verf. den Balsam mit $^1/_6$—$^1/_{10}$ seines Volums einer concentrirten Lösung von kohlensauren Ammoniak, die untere wässerige Schicht enthält dann das Ammoniaksalz, aus dem man durch Zusatz von Essigsäure die Copaivasäure in Form von kugeligen Krystalldrüsen fällen kann. Während Colophonium 70 Proc. Abietinsäure liefert, kann man aus dem Copaivabalsam nur 1 Proc. Copaivasäure erhalten. — Aus Maracaibobalsam erhält man auf gleiche Weise die Metacopaivasäure. — Der Maracaibobalsam dreht die Polarisationsebene nach rechts und zwar bei einer Flüssigkeitslänge von 50 Mm. um 12,9° des Wild'schen Polarisationsinstruments. Unter gleichen Verhältnissen dreht eine andere Copaivasorte, Marascham, 14,1° nach links. Durch Vermischen von beiden gelang es dem Verf. einen vollständig unwirksamen Balsam darzustellen und erklärt so das verschiedene optische Verhalten der Copaivasorten. Dieses Rotationsvermögen des Copaivabalsams scheint besonders durch die Säure bedingt zu werden. Das aus Maracaibo abdestillirte Oel drehte fast gar nicht, die Metacopaivasäure aber 7,6°. — Gewöhnlicher Weingeist (0,84 spec. Gew.) löst Copaivabalsam bei gewöhnlicher Temperatur erst auf, wenn 8—15 Theile Weingeist auf 1 Th. Balsam kommen. Beim Erwärmen auf 40—70° mischen sich aber gleiche Theile Weingeist und Balsam vollständig, beim Erkalten bilden sich dann zwei klare Schichten, deren untere wesentlich das Harz enthielt, während in der oberen sich das ätherische Oel befand. Ist Ricinusöl als Verfälschung dem Balsam zugesetzt, so befindet sich dieses mit in der oberen Schicht und kann leicht gefunden werden, wenn man durch Abdampfen auf dem Wasserbade den Alkohol und das ätherische Oel verjagt. Den Rückstand kann man mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandeln, es bildet sich dann Acroleïn, oder man kann ihn mit Natronkalk

erhitzen und dadurch den Geruch nach Oenanthal hervorrufen. *Gurjunharz*, das auch als Verfälschung dem Copaivabalsam zugesetzt wird, erkennt man leicht, wenn man den Balsam in Benzol löst und dann Amylalkohol zufügt, das Gurjunharz scheidet sich dann in Form weisser Flocken ab.

Ueber einige neue Derivate des Salicylwasserstoffs.

Von W. H. Perkin.

(Chem. Soc. J. 5, 418 Aug. 1867.)

1. *Methyl-Salicylwasserstoff.* Wenn grob gepulverter Natrium-Salicylwasserstoff (salicyligsaures Natrium) mit etwas mehr als dem gleichen Gewicht Jodmethyl und 2—3 Theilen Alkohol in einer zugeschmolzenen Röhre auf 135—140° erhitzt wird, so verschwindet es allmälig, meistens im Verlaufe von 2—3 Stunden. Der Röhreninhalt wird vollständig klar und hellbraun und scheidet auf Zusatz von Wasser ein Oel ab. Dieses wurde, um Salicylwasserstoff zu entfernen, sorgfältig mit verdünnter Kalilauge gewaschen und darauf destillirt. Zuerst ging eine kleine Menge Jodmethyl, dann Wasser über und darauf stieg das Thermometer rasch auf 238°, bei welcher Temperatur ein fast farbloses Oel von der Zusammensetzung des *Methyl-Salicylwasserstoffs* $H, \text{Ɵ}_7H_4(\text{Ɵ}H_3, \text{Θ}_2$ überging. Dieses besitzt nur einen schwachen Geruch, ist schwerer als Wasser, nahezu unlöslich darin, erstarrt nicht in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz und verbindet sich mit Natrium unter Wasserstoffentwicklung. Es ist verschieden vom gleichzusammengesetzten Anisaldehyd, besitzt aber die Eigenschaften eines Aldehyds und verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien unter Wärmeentwicklung. Die Verbindungen mit saurem schwefligsauren Kalium und Natrium sind leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, die erstere krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Prismen, die letztere bleibt beim Verdunsten im Vacuum als undeutlich krystallinische Masse zurück. Die Ammoniumverbindung scheidet sich zuerst als eine klare syrupartige Flüssigkeit ab, welche sich nach 10—12 Stunden mit glänzenden, durchsichtigen, einen halben Zoll langen Prismen erfüllt, die den Glaubersalzkrystallen ähnlich aussehen und in kaltem Alkohol und Wasser leicht löslich sind. — Wird überschüssiges Brom tropfenweise zu Methyl-Salicylwasserstoff gesetzt, so entwickelt sich Bromwasserstoff und man erhält, nach der Entfernung des überschüssigen Broms mit Kalilauge, eine fast weisse, feste Masse, die aus Alkohol in flachen schiefen Prismen krystallisirt. Die Anylyse zeigte, dass dieser Körper *Methyl-Bromsalicylwasserstoff* $H, \text{Ɵ}_7H_3Br(\text{Ɵ}H_3)\text{Θ}_2$ ist. Er ist schwer löslich in kaltem Alkohol, aber

1) Fortsetzung der Abhandlung diese Zeitschr. N. F. 3, 346. F.

leicht in heissem und schmilzt bei 113—114°,5. — Eine Mischung von Methylsalicylwasserstoff mit alkoholischem Ammoniak wird nach 24 Stunden syrupartig und liefert beim Verdunsten ein zähes Product, welches wahrscheinlich dem Hydrobenzamid analog zusammengesetzt ist, aber nicht in krystallinischem Zustand erhalten werden konnte. Wird es einige Stunden auf 160—170° erhitzt, so verwandelt es sich in eine Base, welche mit Platinchlorid ein gelbes Salz liefert. — In Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht löst sich der Methyl-Salicylwasserstoff zu einer gelben Flüssigkeit, die rasch ihre Farbe ändert und nach einigen Minuten rothe Dämpfe entwickelt. Dann wird die Reaction sehr energisch und die Mischung erwärmt sich stark. Wasser scheidet nach dem Erkalten daraus ein schweres dunkles Oel ab, welches *Methyl-Nitrosalicylwasserstoff* zu sein scheint. Wird dieses mit einer neuen Menge Salpetersäure behandelt, so liefert es eine feste Nitrosäure, die in reinem Zustande hell gelb ist, aus siedendem Wasser krystallisirt und aller Wahrscheinlichkeit nach *Methyl-Nitrosalicylsäure* ist.

2. *Aethyl-Salicylwasserstoff* $H,\text{Ɵ}_7H_4(\text{Ɵ}_2H_5)\Theta_2$ wurde wie die vorige Verbindung dargestellt und bildet ein fast farbloses, bei 247—249° siedendes, stark lichtbrechendes Oel von schwachem Geruch. Er ist schwerer als Wasser, erstarrt in einer Kältemischung nicht, löst sich in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether, aber wenig oder gar nicht in Wasser. Er besitzt die Eigenschaft eines Aldehydes, verbindet sich aber nicht, wie der Salicylwasserstoff, mit Alkalien. Schüttelt man ihn einige Minuten mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, so erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Aus warmem Alkohol krystallisirt die Verbindung $\text{Ɵ}_9H_{10}\Theta_2,HNa\text{S}\Theta_3$ in seidenartigen Nadeln, aus Wasser in glänzenden, 3/4 Zoll langen, an der Luft verwitternden Prismen. Die entsprechende Ammoniumverbindung krystallisirt in durchsichtigen flachen Prismen, die in Wasser und Alkohol schwerer löslich sind als das Natriumsalz. — Gegen Brom verhält sich der Aethyl-Salicylwasserstoff genau wie die Methylverbindung und liefert damit *Aethyl-Bromsalicylwasserstoff* $H,\text{Ɵ}_7H_3Br(\text{Ɵ}_2H_5)\Theta_2$, der in heissem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich ist, daraus in schwachen, schiefen Prismen krystallisirt, bei 67—68° schmilzt und mit saurem schwefligsaurem Natrium eine krystallinische Verbindung eingeht. — Eine Lösung des Aethyl-Salicylwasserstoffs in alkoholischem Ammoniak trübt sich nach 3—4 Stunden und scheidet nach und nach ein zähes Oel ab, welches nach 10—12 Stunden fest und krystallinisch wird. Nach dem Waschen mit kaltem Alkohol war die Verbindung, die der Verf. *Hydroäthylsalicylamid* nennt, rein und hatte die Zusammensetzung $\text{Ɵ}_{27}H_{30}N_2\Theta_3$. Sie ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen, aber glänzenden schiefen Prismen. Ein Theil der Verbindung wird jedoch jedesmal beim Umkrystallisiren zersetzt. Im Wasserbade schmilzt sie und erstarrt wieder harzig. Sie löst sich in Salzsäure, aber nicht in Kali- oder

Natronlauge. Bei etwa zweistündigem Erhitzen im Oelbade auf 160—165° verwandelt sich das Hydroäthylsalicylamid in eine Base von gleicher Zusammensetzung, die der Verf. *Aethylsalidin* nennt. Zur Reinigung derselben wurde die erkaltete, harzartig erstarrte Masse in Alkohol gelöst, der mit Salzsäure angesäuert war, und diese Lösung zur Trockne verdunstet. Der amorphe Rückstand war vollständig löslich in siedendem Wasser, woraus sich beim Erkalten eine grosse Menge einer gummiartigen Masse abschied, die nach dem Wiederauflösen in Wasser auf Zusatz von Kalilauge die Base als käsigen Niederschlag fallen liess. Beim Umrühren verwandelt sich dieser in eine klebrige fadenziehende Masse, welche beim Erkalten freilich erhärtete aber vollständig amorph blieb. Das *salzsaure Aethylsalidin* ist ebenfalls amorph, leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol zu einer sehr bitter schmeckenden Lösung. Das *Platindoppelsalz* $ЄC_{27}H_{30}N_2Θ_3,HPtCl_3$ scheidet sich aus wässerigen Lösungen als klebrige Masse, aus alkoholischen beim langsamen Verdunsten als ein hell orangefarbiges krystallinisches Pulver ab.

Eine Mischung des Aethyl-Salicylwasserstoffs mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht entwickelt nach kurzer Zeit rothe Dämpfe und scheidet auf nachherigen Zusatz von Wasser ein dunkelgelbes, schweres Oel ab, welches augenscheinlich *Aethyl-Nitrosalicylwasserstoff* ist. Behandelt man dasselbe von Neuem mit concentrirter Salpetersäure und giesst darauf in Wasser, so scheidet sich eine Säure ab, die durch Lösen in kohlensaurem Natrium, Wiederausfällen mit verdünnter Salpetersäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann. Die Analyse ergab die Formel der *Aethyl-Nitrosalicylsäure* $Є_7H_4(NΘ_2)(Є_2H_5)Θ_3$. Aus Alkohol krystallisirt diese Säure in grossen, abgeflachten, hellgelben Prismen, die bei 163° schmelzen. Ihr Silbersalz ist ein hellgelber Niederschlag.

Jodallyl und Natrium-Salicylwasserstoff liefern beim Erhitzen mit Alkohol in einer zugeschmolzenen Röhre Jodnatrium und ein öliges Product, welches offenbar Allyl-Salicylwasserstoff ist. Jodamyl liefert unter denselben Verhältnissen ebenfalls ein öliges Product, welches durch Darstellung der Verbindung mit saurem schwefligsauren Natrium, die in schönen, flachen Prismen krystallisirt und durch Zersetzung dieser Verbindung mit Kalilauge gereinigt werden kann.

Ueber neue Manganverbindungen.

Von J. Nicklès.

(Compt. rend. 65, 107.)

Fluomanganige Säure $MnFl_2$ entsteht: 1. auf Zusatz von Flusssäure zur ätherischen Mangansuperchloridlösung. Die grüne Lösung wird in ihrem unteren wässerigen Theil braun und dieses ist die Farbe

der gelösten fluormanganigen Säure; 2. beim Zusammenbringen von concentrirter Flusssäure mit Mangansuperoxyd. Die Lösung erfolgt nach und nach, aber es bleibt immer überschüssige Säure, welche indess die Eigenschaften der neuen Fluorverbindung nicht verdeckt. Diese Eigenschaften sind denen der Perchloride ähnlich, sie entfärbt Indigo und wird von Eisenvitriol entfärbt, sie giebt mit essigsaurem Blei einen weissen, in der Wärme braun werdenden Niederschlag, röthet das Brucin und giebt farbige Reactionen mit Anilin, Naphtylamin u. s. w. Sie oxydirt das Phenol und verwandelt es in ein braunes Harz, welches sich mit unterchlorigsaurem Natron grün färbt. Zucker, Gummi und andere Kohlenhydrate verändern sie nicht. Alkohol löst sie auf, aber Aether verbindet sich nur damit, wenn er wasserfrei ist. Bei Gegenwart von viel Wasser zersetzt sie sich, rascher bei Anwesenheit von freiem oder kohlensaurem Alkali oder Kalk. Auch in Lösungen von Chloralkalien ist sie nicht beständig. In allen diesen Fällen bildet sich sehr fein vertheiltes Mangansuperoxyd. — Fluorkalium erzeugt in der Lösung einen rosenrothen Niederschlag, der bei 100° getrocknet, wasserfrei ist und aus gleichen Aeq. fluormanganige Säure[1]) und Fluorkalium besteht. Fluorammonium verhält sich ähnlich, aber der Niederschlag ist leichter löslich, mit Fluornatrium erhält man nur bei Gegenwart von Alkohol eine Fällung. Diese Doppelsalze theilen die Eigenschaften der fluomanganigen Säure, sie zersetzen sich mit vielem Wasser, lösen sich mit violetter Farbe in syrupdicker Phosphorsäure und wirken oxydirend. In einer Lösung von Fluoralkalien lassen sie sich unzersetzt zum Sieden erhitzen. Beim Erhitzen werden sie sämmtlich zerstört. Das Ammoniumsalz hinterlässt einen Rückstand von Oxyd und Fluorür, das Kaliumsalz schmilzt und verliert fluomanganige Säure; nach längerem Schmelzen wurde ein Salz $MnFl_2 + 4KFl$ erhalten. Eine ähnliche Verbindung entsteht beim Schmelzen von Mangansuperoxyd mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium. Das Kaliumsalz färbt sich beim Schmelzen blau und wird beim Erkalten wieder roth, schmilzt man es aber mit Chlorcalcium, so bleibt die blaue Farbe auch beim Erkalten. Das Natriumsalz schmilzt schwierig und verliert die rothe Farbe, welche beim Erkalten nicht wiederkehrt. Das Bleisalz ist ein rosenrother Niederschlag, der sich bei Gegenwart von viel Wasser bräunt und in concentrirtem Fluorkalium löslich ist. Auch mit organischen Basen vereinigt sich die fluomanganige Säure. Das Chininsalz ist ein rosenrother Niederschlag, der von Wasser gebräunt und von Alkohol theilweise zersetzt wird. Das Trimethylaminsalz verhält sich nahezu ebenso. Mit Caffeïn und Strychnin wurden keine Verbindungen erhalten.

Fluoxymanganite. Lässt man Mangansuperchlorid tropfenweise in eine siedende Lösung von Fluorkalium oder Fluorammonium fallen, so scheidet sich ein rosenrothes, den eben besprochenen Salzen sehr

---

1) Im Original steht, wahrscheinlich in Folge eines Druckfehlers, „équ. égaux d'acide *fluorhydrique* et de fluorure alcalin".

ähnliches Pulver ab. In diesen Salzen ist ein Atom Fluor durch ein Atom Sauerstoff vertreten, so dass sie als Verbindungen einer fluoxymanganigen Säure Mn(OFl) angesehen werden können.

Aetherische Verbindungen. Die beiden Säuren lösen sich in wasserfreiem Aether auf, wenn man das trockne Kalisalz mit wasserfreiem und mit Fluorsiliciumgas gesättigtem Aether behandelt. Beim Schütteln wird die Flüssigkeit braun mit einem Stich ins Violette. Eine kleine Menge Wasser entzieht die Säure der Lösung und entfärbt letztere, mit mehr Wasser findet Zersetzung statt.

Sesquifluomanganate und Sesquioxyfluomanganate. Das Mangansesquifluorür bildet unter denselben Verhältnissen wie die vorige Verbindung, ebenfalls mit den Fluoralkalien Fluorsalze und Fluoxysalze, deren Eigenschaften nahezu dieselben wie die der oben beschriebenen Salze sind. Die Kaliumverbindung hat die Zusammensetzung $Mn_2Fl_2O + 2KFl$.

Immer erhält man eine von diesen Verbindungen, wenn man Flusssäure auf übermangansaures Kali einwirken lässt. Die anfänglich rothe Flüssigkeit entfärbt sich nach und nach, giebt Ozon ab und lässt einen rosenrothen Niederschlag fallen.

Ueber die Methyl-, Aethyl- und Amylderivate des Orcins.

Von V. de Luynes und A. Lionet.

(Compt. rend. 65, 213.)

Zur Darstellung dieser Verbindungen liessen die Verf. bei geeigneter Temperatur ein Gemisch von gleichen Aequivalenten Kali und Alkoholjodür auf krystallisirtes Orcin einwirken. Ist das Orcin im Ueberschuss vorhanden, so bilden sich Verbindungen, in denen ein Wasserstoffatom des Orcins durch ein Atom eines Alkoholradicals vertreten ist. Auf diese Weise wurden dargestellt: das *Methylorcin* $C_7H_7(CH_3)O_2$, das *Aethylorcin* $C_7H_7(C_2H_5)O_2$ und das *Amylorcin* $C_7H_7(C_5H_{11})O_2$. Die ersten beiden Körper sind syrupartige Flüssigkeiten. Das Amylorcin krystallisirt in sehr hübschen Nadeln. — Bei Anwendung eines Gemisches von 1 Aeq. Orcin und 2 Aeq. Jodür und Kali wurden Verbindungen mit 2 Atomen der Alkoholradicale erhalten. Dargestellt wurden: das *Diäthylorcin* $C_7H_6(C_2H_5)_2O_2$ und das *Diamylorcin* $C_7H_6(C_5H_{11})_2O_2$. Beide Körper haben Syrupconsistenz, das Diäthylorcin destillirt ohne Zersetzung zwischen 240 und 250°. — Lässt man endlich einen grossen Ueberschuss von Jodür und Kali auf das Orcin einwirken, so werden drei Wasserstoffatome des Orcins durch Alkoholradicale ersetzt. Es wurden so dargestellt: das *Trimethylorcin* $C_7H_5(CH_3)_3O_2$, das *Triäthylorcin* $C_7H_5(C_2H_5)_3O_2$ und das *Triamylorcin* $C_7H_5(C_5H_{11})_3O_2$. Das Trimethylorcin ist flüs-

sig und siedet ohne Zersetzung unter gewöhnlichem Druck bei ungefähr 250°. Das Triäthylorcin siedet bei ungefähr 265°. Mehr Wasserstoffatome des Orcins lassen sich nicht durch Alkoholradicale ersetzen, wenn man auch einen noch so grossen Ueberschuss des Jodürs anwendet.

Die ersten beiden Klassen von Verbindungen lassen sich nach ihrer Zusammensetzung und ihrer Bildungsweise ungezwungen als Aether des Orcins betrachten. Bei der dritten Klasse von Verbindungen ist dieses nicht mehr möglich. Aus keiner dieser sämmtlichen Verbindungen konnten die Verf. bis jetzt Orcin und den entsprechenden Alkohol regeneriren. Sie glauben dieselben deshalb einstweilen als Substitutionsproducte des Orcins betrachten zu müssen.

Lässt man das Diacetyl-Orcin (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 399 und 739) auf ein Natriumalkoholat einwirken, so entsteht der dem Alkohol entsprechende Essigäther, Natronhydrat und ein in Wasser löslicher Körper, welcher kein Orcin zu sein scheint. Es bildet sich kein Substitutionsproduct des Orcins mit dem Radical des angewandten Natriumalkoholates.

Ueber die Nitroderivate der Benzyläther.[1]

Von Ed. Grimaux.

(Compt. rend. 65, 211.)

Löst man Nitrobittermandelöl in alkoholischem Kali, so erhitzt sich das Gemenge und erstarrt nach wenigen Augenblicken zu einer bald körnigen, bald gelatinösen Masse von nitrobenzoësaurem Kalium. Auf Wasserzusatz löst sich dieses Salz und es scheidet sich ein dickes, gefärbtes Oel ab, welches sehr wahrscheinlich *Nitrobenzylalkohol* ist.

$$2[C_7H_5(NO_2)O] + KHO = C_7H_4(NO_2)O_2K + C_7H_7(NO_2)O.$$

Das Oel zeigt auch nach längerem Verweilen im Vacuum keine Spur von Krystallisation, es zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, siedet bei 178—180° unter einem Druck von 3 Millimeter und giebt mit Phosphorchlorid ein gelbes, chlorhaltiges, nicht unzersetzt flüchtiges Oel. Das von Beilstein und Geitner beschriebene Nitro-Benzylchlorid (Ann. Ch. Pharm. 139, 337. Diese Zeitschr. N. F. 2, 308), welches der Verf. *Nitrodracäthylchlorür* (chlorure de nitrodracéthyle) nennt, liefert bei mehrstündigem Kochen mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kalium den Essig-

1) Vergl. Beilstein und Kuhlberg, diese Zeitschr. N. F. 3, 467. Der Verf. hat Kenntniss von den Versuchen von Beilstein erhalten und theilt deshalb die Resultate seiner bisherigen Versuche, welche er unter diesen Verhältnissen nicht fortsetzen will, kurz mit. F.

äther $C_8H_4(NO_2)CH_2(C_2H_3O_2)$. Dieser ist etwas löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in verdünntem Alhohol, sehr leicht in Aether, er krystallisirt in dünnen, glänzenden, weissen oder gelblichen Blättchen, schmilzt bei 85° und erstarrt wieder blättrig. Beim Behandeln von essigsaurem Benzyläther mit rauchender Salpetersäure erhält man ein dickes Oel, aus dem sich ein weisser, fester Körper ausscheidet.

Ueber die künstliche Darstellung des Mimetesits und einiger Chlorarseniate.

Von G. Lechartier.

(Compt. rend. 65, 172.)

Der Verf. hat nach der allgemeinen Methode, nach welcher Deville und Caron die Chlorophosphate krystallisirt erhielten, die entsprechenden Chlorarseniate dargestellt und es ist ihm ebenfalls gelungen im Kalk-Arsenik-Apatit und im Magnesia-Arsenik-Wagnerit eine bestimmte Menge Chlor durch die äquivalente Menge Fluor zu ersetzen. Diese Verbindungen sind mit den entsprechenden Apatiten und Wagneriten isomorph. Die Dichte des Kalk-Arsenik-Apatits [$3(AsO_5, 3CaO)CaCl$ oder $3(AsO_5 3CaO)CaCl, CaFl$] ist = 3,55, die des Magnesia-Arsenik-Wagnerits [$(AsO_5 3MgO)MgCl$ oder $(AsO_5 3MgO) MgCl, MgFl$] = 3,45, die des Blei-Arsenik-Apatits [Mimetesits $3(AsO_5, 3PbO)PbCl$] = 3,73. — Die Arseniate lösen sich bei Rothglühhitze in den Chloriden derselben Base und verbinden sich theilweise damit zu Chlorarseniaten, die aus der geschmolzenen Masse im Moment des Festwerdens krystallisiren. Bei der Darstellung der Chlorarseniate von Kalk, Baryt und Blei werden die vorher bereiteten Arseniate direct mit den Chloriden gemischt. Um den Strontian-Arsenik-Apatit und die Magnesia- und Mangan-Arsenik-Wagnerite zu erhalten, ist es vortheilhaft arseniksaures Ammoniak mit einem Ueberschuss der Chloride zu schmelzen. Das Schmelzen geschieht in einem Porcellantiegel, der in einem irdenen Tiegel steht. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel in Wasser, welches den Ueberschuss des Chlorides löst und die Krystalle davon befreit. Kohlentiegel lassen sich nicht anwenden, weil diese die Arseniksäure reduciren. Alle Chlorarseniate sind löslich in verdünnter Salpetersäure. Die einzige Verschiedenheit, welche der Verf. zwischen der Darstellung der Chlorarseniate und der entsprechenden Chlorophosphate beobachtet hat, fand beim Kalk-Apatit und Kalk-Wagnerit statt. Schmilzt man phosphorsauren Kalk mit Chlorcalcium ohne Flussspath zusammen, so erhält man Apatit gemengt mit Wagnerit. Beim Zusammenschmelzen von arseniksaurem Kalk mit Chlorcalcium kann man beliebig nur Krystalle von Arsenik-Apatit oder von Arsenik-Wagnerit erhalten. Bei hoher Temperatur

bildet sich nur Apatit, bei niedrigerer, nur wenig über dem Schmelzpunct des Chlorcalciums liegender Temperatur entsteht nur Wagnerit und bei den dazwischen liegenden Temperaturen ein Gemenge beider.

II. Ueber die von der Benzoesäure sich ableitenden isomeren Verbindungen.

Von H. Hübner und F. Mecker.

Die mit möglichst starker Salpetersäure bei geringer Wärme aus der Brombenzoësäure erhaltenen Bromnitrobenzoësäuren werden am leichtesten getrennt, wenn man die Säuren mit zu ihrer Lösung nicht entfernt hinreichenden Mengen von Wasser wiederholt auskocht, bis der Rückstand unlöslich und unter Wasser unschmelzbar geworden ist. Wir bezeichnen die von der bei 140° schmelzenden Säure sich ableitenden Verbindungen mit β, die von der unlöslichen bei 248° schmelzenden Säure abstammenden mit α.

I. *α-Bromamidobenzoësäure* $\mathrm{C_7H_4Br(NH_2)\Theta_2}$. Die Säure ist bisher stets mit Zink und Schwefelsäure erhalten worden, zweckmässiger wendet man Zinn und Salzsäure an nach der Gleichung:

$$\mathrm{C_7H_4Br(N\Theta_2)\Theta_2 + 6Sn + 6HCl = 6SnCl + 2H_2\Theta + C_7H_4Br(NH_2)\Theta_2}.$$

Unter diesen Umständen wird nur sehr wenig Brom gegen Wasserstoff vertauscht. Beim Verdünnen der zinnchlorürhaltigen Lösung fällt ein grosser Theil der α Bromamidobenzoësäure aus, ein anderer Theil wird auf bekannte Art mit Soda vom Zinn befreit und mit Salzsäure aus dem Natronsalz abgeschieden. Die α Bromamidobenzoësäure bildet, zwei- bis dreimal umkrystallisirt, farblose, kleine Nadeln. Ihr Schmelzpunct liegt, unverändert auch nach der Verflüchtigung durch Papier, bei 171—172°, nicht wie früher angegeben wurde bei 160—162. Essigsaures Blei scheidet aus dem Bariumsalz der Säure kleine weisse Nadeln aus.

α-Amidobenzoësäure $\mathrm{C_7H_5(NH_2)\Theta_2}$. Um diese Säure zu erhalten, wurde die α Chloramidobenzoësäure nach folgender Gleichung mit Zinn und Salzsäure behandelt: $\mathrm{C_7H_4Br(N\Theta_2)\Theta_2 + 8Sn + 7HCl = C_7H_5(NH_2)\Theta_2 + 7SnCl + SnBr + 2H_2\Theta}$ und für einen Ueberschuss an Zinn gesorgt. Das Zinn wird dann durch kohlensaures Natrium entfernt, das Natronsalz der Säure mit Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Kupfer gefällt und das Kupfersalz mit Wasser gewaschen. Dies Salz wurde dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die freie Säure mit reinem kohlensaurem Barium gekocht und das Bariumsalz in der Kälte mit salpetersaurem Silber gefällt. Das so erhaltene, in feinen Nadeln krystallisirende Silbersalz $\mathrm{C_7H_4(NH_2)\Theta(\Theta Ag)}$ wurde analysirt. Ebenfalls das zerfliessliche schwefelsaure Salz der Amidosäure, es entsprach der Formel: $\mathrm{S\Theta_2.(\Theta H)_2[C_7H_4(NH_2)\Theta(\Theta H)]}$. Die

Säure aus dem Silbersalz mit Schwefelwasserstoff abgeschieden krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen, gleichmässig starken Nadeln. Sie schmilzt mit ganz geringer Gelbfärbung, auch nach der Verflüchtigung durch Papier, bei 142—145°. Die wässerige Lösung oder ein lösliches Salz der Säure giebt mit essigsaurem Kupfer einen sehr blass grünen, unlöslichen, seideglänzenden Niederschlag. Mit essigsaurem Blei einen weissen, löslichen, krystallinischen Niederschlag.

II. *β-Bromamidobenzoësäure* $\text{Ɵ}_7H_3Br(NH_2)\text{Θ}(\text{Θ}H)$. Um zunächst die *β*-Bromnitrobenzoësäure ganz rein zu erhalten, scheint es nicht zweckmässig das Bariumsalz derselben umzukrystallisiren, da es sich zeigte, dass sich nach den langen Nadeln und Tafeln (die leicht trübe werden) dieses Salzes sehr bald grosse Mengen von undurchsichtigen Warzen absetzen. Führt man die Warzen in das Natronsalz über, so krystallisiren aus dessen wässeriger oder weingeistiger Lösung leicht die Tafeln des reinen *β*-bromnitrobenzoësauren Natriums aus und in der Mutterlauge bleibt *α*-bromnitrobenzoësaures Natrium gelöst. Man kann also besser gleich die Natronsalze der Säuren darstellen. Neben diesen zwei Säuren konnten keine andern Säuren aufgefunden werden. Die *β*-Bromamidobenzoësäure, ganz wie die entsprechende *α*-Säure dargestellt, bildet lange, sehr schwer lösliche, gleichmässig dicke Nadeln. Der Schmelzpunct der oft umkrystallisirten oder durch Papier sublimirten Säure liegt bei 202—204°.

β-Amidobenzoësäure $\text{Ɵ}_7H_4(NH_2)\text{Θ}(\text{Θ}H)$. Die *β*-Chloramidobenzoësäure hält das Brom ungleich fester zurück als die *α*-Bromamidobenzoësäure, man kann sie daher nicht gut mit Zinn und Salzsäure in die Amidosäure überführen, viel zweckmässiger verwendet man hierzu Natriumamalgam. Die vom Natriumamalgam abfiltrirte alkalische Lösung säuert man dann mit Essigsäure an und fällt die Amidosäure mit essigsaurem Blei oder Kupfer. Das Bleisalz lässt sich sehr leicht auswaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegen. Zur Analyse wurde die Säure umkrystallisirt, in das Baryum- oder Ammoniumsalz übergeführt und dies mit essigsaurem Kupfer gefällt und das Kupfersalz $(\text{Ɵ}_7H_4(NH_2)\text{Θ}_2)_2\text{Ɵ}u$ verbrannt und zu einer Stickstoffbestimmung benutzt. Die freie Säure bildet Nadeln, weniger rein, wohl auch Blättchen, sie schmilzt, nachdem sie durch Papier verflüchtigt oder aus Wasser krystallisirt ist, bei 142—145°. Dieser Schmelzpunct ist merkwürdigerweise genau derselbe, welcher für die *α*-Amidobenzoësäure gefunden worden ist. Auch gegen Salzlösungen verhalten sich die beiden Amidosäuren vollständig gleich. Dies gleiche Verhalten der zwei Amidobenzoësäuren zwingt uns also vorläufig, nach den bis jetzt vorliegenden Versuchen diese beiden Säuren *nicht* für verschieden zu halten. Dagegen scheinen die besprochenen Säuren von der gewöhnlichen Amidobenzoësäure verschieden zu sein, da deren Schmelzpunct nach Beilstein, Wilbrand und Reichenbach bei 164—165°, nach Cunze und Hübner aus *Diazoamidobenzoësäure* bei 170°, aus *Jodbenzoësäure* dargestellt bei 167° liegt. Ferner haben wir uns überzeugt, dass die Amidobenzoësäure der hiesigen

Sammlung, nachdem sie umkrystallisirt, in das Bleisalz übergeführt und wieder daraus abgeschieden und endlich in farblosen Nadeln durch Papier sublimirt worden war, stets den unveränderlichen Schmelzpunct von 175° zeigte. Eine genauere Vergleichung der Säuren wird bald folgen.

Göttingen, im August 1867.

Ueber die Einwirkung des Elayls auf Schwefelsäureoxychlorür.

Von Dr. F. Baumstark.

Trockenes Elaygas wird von Schwefelsäureoxychlorür unter starker Wärmeentwickelung und Austreten von Chlorwasserstoff absorbirt; unterstützt man zuletzt die Einwirkung durch Erwärmen auf 80°, so bleibt ein braunes dickes Oel, das nach einiger Zeit erstarrt und bei Behandlung mit Wasser die Anhydride der Isäthionsäure und einer neuen Säure: $C_2H_8SO_6$, sowie diese Säuren selbst liefert.

Isäthionsäureanhydrid $C_2H_4SO_3$. Schöne weisse Nadeln, über 240° unter Zersetzung schmelzend und beim Erhitzen mit Wasser über 100° in Isäthionsäure übergehend.

Anhydrid $C_2H_6SO_5$. Flocken, die zu einer faserigen zähen Masse eintrocknen und sich über 140° ohne zu schmelzen zersetzen.

Säure $C_2H_8SO_6$. Syrup, der sich beim Stehen in Krystalle verwandelt. Das *Ammoniumsalz* $C_2H_7SO_6,NH_4$ besteht aus weissen Nadeln. Das *Bariumsalz* $(C_2H_7SO_6)_2Ba$ besteht aus grossen, concentrisch vereinigten Nadeln. Das *Natrium-*, *Blei-* und *Kupfersalz* krystallisiren ebenfalls gut.

Wird in das abgekühlte Schwefelsäureoxychlorür anhaltend Elaylgas geleitet, so nimmt 1 Mol. jener Verbindung 2 Mol. dieser auf und es bildet sich ein bernsteingelbes, penetrant riechendes Oel, das sich bei der Destillation zersetzt. Beim Vermischen mit Wasser scheidet sich ein stark senfölartig riechendes Oel ab, Chloräthyl destillirt über und im Wasser ist Schwefelsäure und Salzsäure gelöst. Das senfölartig riechende Oel besitzt nach mehrmaligem Rectificiren (wobei jedesmal ein geringer kohliger Rückstand bleibt) den Siedepunct 154° und die Zusammensetzung $C_2H_5SO_3Cl$.

Dieses Oel $C_2H_5SO_3Cl$ liefert beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre sämmtlichen Schwefel als Schwefelsäure, aber nur etwa 3/4 des Chlors als Salzsäure, der Rest tritt in Form von Chloräthyl auf. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol erhält man neben Chloräthyl noch Aethylschwefelsäure und Aether. Mit weingeistigem Kali tritt auch bei sehr vorsichtigem Vermischen starke Erwärmung ein und neben Chlorkalium und schwefelsaurem Kalium bilden sich nur Spuren eines organischsauren Salzes.

Lässt man das Oel $C_2H_5SO_3Cl$ in einem offenen Gefäss an der Luft stehen, so verschwindet allmälig der penetrante Geruch und es bilden sich zwei Schichten, deren untere neben Schwefelsäure noch Chlor enthält, während die obere ein dickflüssiges, nicht unzersetzt destillirbares Oel von der Zusammensetzung $C_4H_{10}SO_5$ ist, das mit Wasser auf 100° erhitzt Isäthionsäure liefert.

Bei Behandlung des Oeles $C_2H_5SO_3Cl$ mit trocknem Ammoniak wird unter starker Erhitzung eine feste Masse gebildet, aus Salmiak und einer in grossen Tafeln krystallisirenden, sehr zerfliesslichen Verbindung $C_2H_7NSO_3$ bestehend; letztere entwickelt beim Erwärmen mit Alkalien Ammoniak und Aethylamin und liefert ein äthionsaures Salz.

Mit der ausführlicheren Untersuchung der erwähnten Verbindungen bin ich noch beschäftigt und die aufgestellten Formeln, welche nur der einfachste Ausdruck der Analyse sind, werden vielleicht noch eine Aenderung erleiden müssen.

Greifswald, den 5. August 1867.

Vorläufige Mittheilung über Amidosäuren aus Chlordracylsäure und Chlorsalylsäure.

Von H. Hübner und R. Biedermann.

Wird Chlordracylsäure auf die bekannte Art durch Kochen mit Salpetersäure in die schön krystallisirte Chlornitrodracylsäure übergeführt und diese dann mit Zinn und Salzsäure reducirt, so erhält man die Chloramidodracylsäure $C_7H_3Cl(NH_2)O(OH)$. Diese Säure bildet kurze, farblose, kleine Nadeln, die in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind. Der Schmelzpunct der Säure liegt bei 212°. Mit kohlensaurem Barium gekocht giebt sie ein sehr lösliches Bariumsalz, das mit essigsaurem Kupfer versetzt ein in ganz kleinen Krystallen sich abscheidendes, lebhaft grünes, sehr schwer lösliches Kupfersalz $[C_7H_3Cl(NH_2)O_2]_2Cu$ neben essigsaurem Barium bildet. Mit essigsaurem Blei giebt das Bariumsalz oder die mit Ammoniak abgestumpfte und vom überschüssigen Ammoniak durch Kochen befreite Säure ein in langen Nadeln krystallisirendes Bleisalz.

Wird diese Chloramidodracylsäure mit Wasser angerührt und anhaltend mit Natriumamalgam durchgeschüttelt, bis das Amalgam lebhaft Wasserstoff entwickelt, so kann man dieser Säure alles Chlor entziehen. Wird dann die alkalische Lösung verdünnt vom Natriumamalgam abfiltrirt und mit Essigsäure bis zu einem geringen Ueberschuss versetzt und dann essigsaures Kupfer zugefügt, so fällt ein lebhaft grünes Kupfersalz. Dies kann auf einem Filter gesammelt mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Rührt man darauf das Kupfer-

salz mit Wasser an und zersetzt es, am zweckmässigsten unter Erwärmung, mit Schwefelwasserstoff, vertreibt den Schwefelwasserstoff durch Kochen, filtrirt das Schwefelkupfer ab und krystallisirt die freie Säure zwei- bis dreimal aus Wasser um, so erhält man, wie eine Verbrennung zeigte, die Amidosäure rein. Diese Säure unterscheidet sich schon in ihrer Krystallgestalt sehr wesentlich von der Amidodracylsäure; sie bildet nämlich ganz wie die Amidobenzoësäure zu dichten, harten Warzen vereinigte kleine Nadeln, während Fischer, Beilstein und Wilbrand die Amidodracylsäure nur in langen haarartigen Nadeln erhalten konnten.

Auch der Schmelzpunct dieser Säure liegt sehr nahe dem der Amidobenzoësäure (175°), nämlich bei 172°—175°, während der der Amidodracylsäure bei 187° (oder 197° Fischer) gefunden wurde.

Es liegt hier wahrscheinlich der Fall vor, dass man aus der Dracylsäurereihe in die Amidosäurereihe oder wenigstens eine ihr sehr nahe stehende Säurereihe übergegangen ist. In ähnlicher Weise werden wir wahrscheinlich auch verschiedene Aniline u. s. w. erhalten können.

Wir sind eben damit beschäftigt, diese Säuren genauer zu untersuchen und haben ferner die Chlorsalylsäure in gleicher Art behandelt. Die Chloramidosalylsäure $\mathrm{\Theta_7H_3Cl(NH_2)\Theta(\Theta H)}$ ist viel löslicher als die Chloramidodracylsäure; so weit wir bis jetzt beobachten konnten, hat aber letztere trotzdem denselben Schmelzpunct von 212°. Ihr Kupfersalz bildet ebenfalls einen schönen grünen Niederschlag von der Formel $\mathrm{\Theta_7H_3Cl(NH_2)\Theta_2]_2\Theta u}$.

Göttingen, d. 1. August 1867.

Ueber die Einwirkung der Eisenoxydulsalze auf Kupferoxydsalze.

Von E. Braun.

(Vierteljahrsschrift der naturf. Gesellsch. in Zürich. 1866, 63.)

I. *Verhalten des Kupferoxyds gegen Eisenoxydul.* Wird der grüne Niederschlag vom basischen Kupfercarbonat mit einer gewöhnlichen Eisenvitriollösung zusammengebracht, so löst sich zunächst ein Theil unter Aufbrausen zu einem grüngelben Gemische von Kupferoxyd und Eisenoxydul, während das ungelöst bleibende schmutzig grün wird und beim Erwärmen allmälig durch grün in gelbbraun übergeht, verändert aber dann selbst beim Erhitzen zum Sieden seine Farbe nicht weiter. In diesem missfarbenen Niederschlage konnte kein Kupferoxydul nachgewiesen werden. Beim Verdampfen zur Trockne und Glühen, wobei alle Schwefelsäure ausgetrieben wird, erhält man ein rothes Gemenge von Kupferoxydul und Eisenoxyd.

Bereitet man sich jedoch eine möglichst neutrale, oxydfreie Lösung von Eisenvitriol und bringt in diese feuchtes Kupfercarbonat,

so entsteht sogleich eine gelbbraune Fällung. Letztere nimmt bald eine rothgelbe Farbe an, wenn man statt Kupfercarbonat Kupferoxydhydrat anwendet, wobei zugleich eine blaue kupferoxydhaltige Lösung entsteht. Der gelbbraune Niederschlag enthält Kupferoxydul, Eisenoxyd und Schwefelsäure. Es scheint demnach ein Gemenge von Kupferoxydulhydrat und einem basisch schwefelsauren Eisenoxyd zu sein.

Die Reaction lässt sich vielleicht durch folgende Gleichung verdeutlichen:

$$2(FeO.SO_3) + 2CuO + 2HO = Cu_2O,HO + Fe_2O_3,2SO_3,HO.$$

Kocht man den in letzterer Weise erhaltenen Niederschlag mit überschüssigem neutralen Eisenvitriol, so färbt sich selbiger unter bedeutender Volumverminderung tief schwarz. Er ist ausserordentlich fein vertheilt und daher sehr färbend, die über demselben stehende Flüssigkeit erscheint grünblau. Ausgewaschen und getrocknet behält der Niederschlag seine tief schwarze Farbe und nimmt unter dem Pistill stark gerieben stahlartigen Metallglanz an.

In concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst sich derselbe ziemlich leicht auf zu einer dunkelgrüngelben Flüssigkeit, dasselbe bewirkt verdünnte Chlorwasserstoffsäure in der Wärme, wobei die Lösung ein hellgrünes Aussehen bekommt. Schwefelsäure und Salpetersäure zerlegen die Verbindung in der Art, dass sich zuerst ein gelber Bodensatz bildet, der aber durch Wärmezufuhr allmälig in Lösung gebracht wird. Die über dem Bodensatze stehende Lösung ist blaugrün. Natronlauge fällt aus der durch obige Säuren hervorgebrachten Lösung braunes Eisenoxydhydrat, diesem muss jedoch etwas Kupferoxydulhydrat beigemengt sein, welches bald durch den atmosphärischen Sauerstoff zu Kupferoxydhydrat oxydirt wird, denn setzt man der Natronlauge etwas organische Substanz zu, so färbt sich die über dem braunen Niederschlage stehende Flüssigkeit von ihrer Oberfläche aus blau.

Ammoniak fällt ebenfalls in der verdünnten salzsauren Lösung des schwarzen Körpers Eisenoxydhydrat, wobei die darüber befindliche Flüssigkeit sogleich blau wird. Bei Anwendung einer concentrirten Lösung beginnt die blaue Farbe an der Oberfläche und die Bläuung schreitet nach und nach durch die ganze Flüssigkeit fort. Es ist klar, dass das Kupfer als Kupferoxydul in der Verbindung enthalten sein muss und erst durch den Sauerstoff der Luft zu Kupferoxydhydrat oxydirt wird. Der schwarze Körper färbt sich mit kaustischem Ammoniak successiv von unten herauf blau, muss daher Kupferoxyd beigemengt enthalten. Das Oxydul befindet sich jedoch in so fester Verbindung, dass es selbst durch Kochen mit Ammoniak nicht ausgezogen wird, denn es findet von der Oberfläche ausgehend keine blaue Färbung statt. In der salzsauren Lösung des vollständig ausgewaschenen Niederschlages der schwarzen Substanz wurde durch Chlorbarium keine Fällung hervorgebracht. Qualitativ konnten in der Verbindung nur Kupferoxydul und Eisenoxyd nachgewiesen werden.

Da nach der quantitativen Untersuchung die aus dem Verlust

berechnete Sauerstoffmenge nicht hinreicht, um mit beiden Metallen selbst die niedrigsten Oxydationsstufen zu bilden, so lässt sich annehmen, dass auch metallisches Kupfer zugegen ist.

II. *Verhalten einer Lösung von doppeltkohlensaurem Eisenoxydul gegen Kupferoxyd, kohlensaures Kupferoxyd und Kupferoxydul.* Die hiermit angestellten Versuche gaben nur negative Resultate.

III. *Verhalten einer gemischten Lösung eines Kupferoxyd- und Eisenoxydulsalzes zu einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak.* Fügt man zu einem Gemische einer Eisen- und Kupfervitriollösung kohlensaures Ammoniak, so bewirkt letzteres, selbst wenn der Luftzutritt vollkommen abgehalten wird, einen grauweissen Niederschlag, während die darüber stehende Flüssigkeit dunkelgelb erscheint. Löst man den gut ausgewaschenen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure, dann fällt Ammoniak braunes Eisenoxydhydrat, dabei nimmt die Lösung keine blaue Färbung an; sie ist somit kupferfrei. Die gelbe Flüssigkeit der Luft ausgesetzt, beginnt bald sich an der Luft von der Oberfläche aus blau zu färben, unter dieser blauen Schicht wird sogleich durch Mischung der blauen und gelben Lösung eine grüne bemerkbar, von unten herauf wird die Flüssigkeit unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat farblos. Aus dem Verlaufe der Reaction ersieht man, dass unter diesen Verhältnissen alles Kupferoxyd vom Eisenoxydul reducirt wird und sich neben dem gebildeten Eisenoxyd in der gelben Lösung befindet, die durch das saure kohlensaure Ammoniak bewirkt wird.

Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von saurem kohlensaurem Ammoniak erhält man nur eine tief dunkelgelbe Lösung. In Berührung mit Luft scheidet sich aus derselben nur Eisenoxydhydrat ab, es ist kupferfrei, während in der farblosen Lösung keine Spur von Eisenoxyd nachweisbar ist, denn auf Zusatz von Ammoniak wird selbige nur blau. Dieses Verhalten kann benutzt werden, um in einer gemischten Kupferoxyd-Eisenoxydullösung das Kupferoxyd vom Eisenoxydul vollständig zu trennen, wenn man nur dabei beobachtet, die gelbe Lösung nicht zu lange stehen zu lassen. Die Reduction schreitet sonst weiter vor und der Eisenoxydulniederschlag wird durch metallisches Kupfer verunreinigt. Die Reduction des Kupferoxyduls zu metallischem Kupfer geht namentlich beim längeren Stehen der mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak versetzten gelben Lösung vor sich. Das Kupfer setzt sich als glänzender Ueberzug an die Glaswandung ab, die bei durchscheinendem Lichte erkennen lässt, wie metallisches Kupfer in sehr feiner Vertheilung mit blauer Farbe durchsichtig ist. Ist die Reduction bis zu gediegenem Kupfer vorgeschritten, dann wird der Niederschlag vom kohlensauren Eisenoxydul dicht, graugrün, vermindert sehr sein Volumen, wird endlich oberflächlich braun und mischt sich dann etwas mit gediegenem Kupfer.

Fett aus Bokkenoten. Von Oudemans. — Ein ausgezeichnetes Fett hat Oudemans sich selbst dargestellt aus Nüssen, die aus Surinam stammen und unter dem Namen „Bokkenoten" in dem Handel vorkommen. Die Nüsse haben eine sehr dicke Schale und einen kleinen Kern, aus dem man, wenn die zerstossene Masse auf 60° erwärmt ist, leicht das Fett auspressen kann. Sie enthalten bis 60 Proc. davon. Das Fett schmilzt bei + 25°, ist rein weiss und von sehr angenehmen Geschmack. Es besteht aus nahezu gleichen Theilen Triolein und Tripalmitin. (J. p. Chem. 100, 424.)

Ueber die Wäsmecapacität der Schwefelsäurehydrate. Von Dr. L. Pfaundler. — In Bezug auf die angewendeten Apparate hat der Verf. einige Modificationen angebracht Die zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden in dünnwandige Glaskugeln mit Stiel eingeschlossen, auf eine genau messbare Temperatur erhitzt und in einem mit Wasser angefüllten Calorimeter abgekühlt. Der Erhitzungsapparat bestand aus einem Quecksilberbade, das durch die Dämpfe einer siedenden Flüssigkeit auf constanter Temperatur erhalten wurde. Die Ueberführung in's Calorimeter geschah einfach mit der Hand. Die Erhitzung mittelst der Dämpfe hat dieses Verfahren mit jenem Regnault's und Neumann's, die Anwendung des Quecksilberbades und die Art der Ueberführung mit der Methode von H. Kopp gemein. Die Berechnung der verschiedenen Correctionen geschah ebenfalls nach Regnault's Principien. Es wurden zunächst nur die 3 Hydrate $SH_2\Theta_4$, $SH_2\Theta_4 + H_2\Theta$, $SH_2\Theta_4 + 2H_2\Theta$ untersucht und im Mittel folgende Zahlen erhalten:

					Wärmecapacität.
$SH_2\Theta_4$	zwischen	77°	und	13°	0,3413
„	„	98°	„	16°	0,3542
„	„	137°	„	15°	0,3740
$SH_2\Theta_4 + H_2\Theta$	„	75°	„	14°	0,4478
„ „	„	98°	„	18°	0,4527
$SH_2\Theta_4 + 2H_2\Theta$	„	70°	„	14°	0,4703
„ „	„	98°	„	16°	0,4703

Aus denselben ersieht man: I. Die Wärmecapacität steigt mit dem Wassergehalt und mit der Temperatur. II. Die Veränderlichkeit der Wärmecapacität mit der Temperatur ist am grössten beim Monohydrat und verringert sich sehr rasch bei den folgenden Hydraten. Berechnet man aus den Wärmecapacitäten und den Atomgewichten die Atomwärmen der 3 Hydrate, so erhält man die Werthe 33,45, 51,94 und 63,02 (für die niedrigsten Temperaturen). Während die Differenz der beiden ersten nahezu die Atomwärme des flüssigen Wassers ergiebt, differirt die Differenz der zweiten und dritten sehr stark von derselben, woraus der Verf. schliesst, dass entweder das Wasser mit verschiedenen Atomwärmen in diesen Hydraten enthalten sei, oder (wahrscheinlicher) dass verschiedene Vorgänge im Innern der Flüssigkeit während der Abkühlung die wahre specifische Wärme derselben verdecken. (Akad. Z. Wien. Anz. 1867, 151.)

Leuchtgas aus Petroleumrückständen mittelst des Hirzel'schen Apparates erzeugt. Von F. Reim. — Das Leuchtgas enthielt in 100 Vol. Aethylengas 17,4 + Sumpfgas 58,3 + Wasserstoffgas 24,3 = 100,0. Photometrische Bestimmungen haben ergeben, dass die Leuchtkraft dieses Gases 3mal grösser ist als jene des gewöhnlichen Steinkohlengases. Mengen von Gas, welche gleiche Lichtintensitäten in der gleichen Zeit liefern, brauchen zur vollständigen Verbrennung:

	bei Steinkohlengas.	bei Petroleumgas.
Luft	1 Vol.	0,516 Vol.

und geben:

$\Theta\Theta_2$	1 „	0,548 „
$H_2\Theta$	1 „	0,431 „

In demselben Verhältnisse stehen daher auch die Mengen des zurückbleibenden Stickstoffes. Die von Gasvolumen, welche gleiche Lichtintensitäten in der gleichen Zeit liefern, erzeugten Wärmemengen verhalten sich nahezu für Steinkohlengas und Petroleumgas wie 1 : $^1/_3$.
(Akad. z. Wien. Anz. 1867, 155.)

Ueber die massanalytische Bestimmung löslicher Ferro- und Ferridcyanverbindungen und eine Titrestellung für Chamaeleon. Von Gintl. — Wird statt Chlorwasserstoffsäure zum Ansäuren, der zu messenden Ferrocyanlösung Schwefelsäure angewendet, so tritt jene störende milchige Trübung der Flüssigkeit, die Salzsäure bewirkt, nicht, oder doch nur in verhältnissmässig concentrirten Lösungen auf. Da die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung, wenn sie ungefähr 0,2—0,25 Gramme der Ferrocyanverbindung in 100 CC. Wasser gelöst enthält, vom Anfange bis zum Ende der Operation völlig klar bleibt, so ist man bei einiger Uebung schon hier leicht in der Lage, das Eintreten einer durch die ersten Spuren des überschüssigen Chamäleons bedingten röthlichen Färbung der Flüssigkeit mit grosser Schärfe wahrzunehmen. Da indess der Umstand, dass die Flüssigkeit nach dem Zusatze der ersten Tropfen von Chamaeleonlösung eine deutliche und zwar gesättigt gelbe Färbung annimmt, die Beobachtung der Farbenänderung erschwert, so setzt man eine Spur eines löslichen Eisenoxydsalzes zur Lösung. Die Flüssigkeit nimmt dann wie begreiflich eine blaue Färbung an die nach dem Zusatze von Schwefelsäure in ein reines Blau-grün übergeht. Diese letztere Färbung erhält sich nun so lange als noch unverändertes Ferrocyan zugegen ist, und geht erst mit dem Verschwinden der letzten Spur desselben in eine gelbe über, die durch weiteren Zusatz von Chamaeleonlösung endlich in Roth hinüberzieht. Mit dem Verschwinden der grünen Färbung ist sonach ganz scharf das Ende der Umsetzung angezeigt, und es bedarf, sofern nicht überflüssig viel von dem Eisenoxydsalze zugesetzt wurde, keiner besondern Uebung, um den Uebergang derselben in Gelb, mit Sicherheit wahrzunehmen. Die Menge der zugesetzten Schwefelsäure, wenn sie nicht unter 1 Gr. auf 0,2 Gr. Ferrocyanverbindung fällt, und die Verdünnung der Lösung haben keinen schädlichen Einfluss auf die Bestimmungen. Ferridcyanverbindungen können leicht in 10 Minuten in alkalischer Lösung durch einige erbsengrosse Stücke Natriumamalgam in Ferrocyanverbindungen übergeführt werden. — Man besitzt anderseits im Ferrocyankalium ein schätzenswerthes Mittel zur Ermittlung des Titres einer Chamaeleonlösung. Es eignet sich das Ferrocyankalium hiezu um so besser, als es sich verhältnissmässig leichter rein darstellen lässt als das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak, mit dem es die Beständigkeit bei der Aufbewahrung gemein hat, während es vor dem metallischen Eisen und der Oxalsäure das voraus hat, dass es im Gegensatze zu ersterem, weniger Zeit und Vorsicht zur Auflösung erheischt, im Gegensatze zu letzterer aber, ein weit rascheres und sichereres Titriren zulässt. Ein weiterer nicht zu verkennender Vortheil liegt in dem hohen Aequivalente der Verbindung, das etwa vorkommende Fehler bei der Umrechnung ziemlich klein erscheinen lässt. Endlich sei darauf hingewiesen, dass es zur Vereinfachung der Berechnungen, von mit Hilfe von Chamaeleon ausgeführten Bestimmungen, sehr vortheilhaft ist, den Werth der Chamaeleonlösung, statt ihn durch die einem Cc. entsprechende Eisenmenge auszudrücken, auf H = 1 zu beziehen und für 100 Cc. zu berechnen. Man hat dann nur nöthig das Product aus den jeweilig verbrauchten Cc. der Chamaeleonlösung und dem Werthe von 100 Cc. gegen H = 1, mit dem Aequivalente der gesuchten Verbindung, zu multipliciren und den Decimalpunkt um zwei Stellen nach links zu rücken. (Akad. z. Wien. 55. [1867].)

Ueber das Kaliumcadmiumjodid, als brauchbares Reagens für sehr viele Pflanzenalkaloide. Von M. Marmé. — Durch diese Verbindung

werden aus einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung noch bei starker Verdünnung gefällt: Nicotin, Coniin, Piperin, Morphin, Codeïn, Thebaïn, Narcotin, Narceïn, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Strychnin, Brucin, Veratrin, Berberin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Delphinin, Emetin, Curarin und Cytisin. Nicht gefällt werden die Glycoside: Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Aesculin, Saponin, Cyclamin, Ononin, Digitalin, Glycyrrhizin, Colocynthin, Helleboreïn, Helleborin, auch nicht Asparagin und festes und flüchtiges Alkali in angesäuerter Lösung. Die Niederschläge der Alkaloïde sind zunächst alle flockig und weiss, werden aber zum Theil sehr bald krystallinisch. Morphin wird aus stärkeren Lösungen gallertartig, aus verdünnteren in relativ grossen federigen Krystallen gefällt. Chinin und Strychnin werden bei 10,000facher Verdünnung flockig und vollständig gefällt. Die Niederschläge sind unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser, leicht im Ueberschuss des Füllungsmittels. Sie zersetzen sich zum Theil beim längeren Stehen ebenso wie die entsprechenden Jodquecksilber- und Jodwismuthalkaloïdverbindungen v. Planta's und Dragendorff's. Aus den Niederschlägen lassen sich die Alkaloïde wiedergewinnen durch Uebersättigen der Lösungen mit einem entsprechenden Alkali und nachfolgenden Schütteln mit einem geeigneten Lösungsmittel z. B. Benzol nach Rodgers für Strychnin und nach Dragendorff auch für viele andere Alkaloïde. Das Reagens, dargestellt durch Eintragen von Jodcadmium in eine concentrirte kochende Lösung von Jodkalium bis zur Sättigung und Zusatz eines gleichen Volumens kalt gesättigter Jodkaliumlösung, hält sich lange Zeit unzersetzt, verdünnte Lösungen sind dagegen nicht haltbar.

(Neues Repert. f. Pharm. 16, 306 aus polyt. Notizblatt. 22, 221. 1867.)

Beiträge zur chemischen Statik. Von Dr. Leop. Pfaundler. — 1. *Theorie der Dissociationserscheinungen.* Wenn der Dampf einer Verbindung sich anfängt zu zerlegen, diese Zerlegung aber noch nicht beendet ist, so erfahren entweder alle Molecüle der Verbindung eine gleiche Veränderungen und gehen dadurch in einen Zustand über, der zwischen dem ursprünglichen und dem des gänzlichen Zerfalles liegt; oder es trifft die Veränderung die einzelnen Theile ungleich, ein Theil derselben zerfällt, die übrigen bleiben unzersetzt. Mit der ersten Annahme stehen die Ergebnisse der Versuche von Deville, Pebal und Würtz im Widerspruch, namentlich ist mit ihr die Spaltung einer Verbindung in ihre Bestandtheile durch Diffusion nicht zu erklären. Die zweite Annahme erklärt alle Thatsachen in Betreff der Dissociation, aber es ist nicht zu verstehen, wesshalb bei der gleichen Temperaturerhöhung ein Theil der Molecüle sich zersetzen, die übrigen aber unzersetzt bleiben sollten. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, verfolgt der Verf. die Analogie zwischen den Dissociationserscheinungen und dem Verdampfen von Flüssigkeiten in einem geschlossenen Raume noch weiter, als es schon Deville gethan hat. Wenn man eine Flüssigkeit in einem geschlossenen Raume verdampft, so wird bei einer bestimmten Temperatur nur eine gewisse Menge der Flüssigkeit in Dampfform übergehen, bis für die gegebene Temperatur nach dem Eintreten des Maximums der Spannkraft ein Gleichgewicht sich herstellt. Dieses Gleichgewicht besteht nach Clausius' Hypothese darin, dass eine gleich grosse Anzahl von Molecülen von der Oberfläche der Flüssigkeit in den Raum fliegt, oder aus diesem in die Flüssigkeit zurückkehrt. Diese Hypothese lässt sich auf manche Dissociationserscheinungen unmittelbar anwenden, so z. B. auf das Verhalten des kohlensauern Kalks im geschlossenen Raume bei höherer Temperatur. Die bei hoher Temperatur freiwerdenden Kohlensäuremolecüle füllen den Raum an und vermehren sich so lange, bis die in der Zeiteinheit wieder aufgenommene Anzahl von Kohlensäuremolecülen der der abgestossenen gleich ist. Lässt man die Temperatur sinken, so wird Kohlensäure absorbirt, bis wieder das Gleichgewicht hergestellt ist. Lässt man aber durch den Raum einen anderen Gasstrom treten, so geht

die Abstossung der Kohlensäure weiter, der Luftstrom führt die Kohlensäure fort und es entwickelt so der kohlensaure Kalk Kohlensäure bei einer Temperatur, bei der ohne den Luftstrom Kohlensäure absorbirt wurde. Zur Erklärung der Dissociation der Dämpfe wendet der Verf. nun die Hypothese an, dass in dem Dampf einer theilweise zersetzten Verbindung, so lange die Temperatur dieselbe bleibt, eine gleich grosse Anzahl von Molecülen sich spaltet, als sich durch Begegnung wieder vereinigt. Ist eine Verbindung gasförmig, aber noch unzersetzt, so haben alle Molecüle eine gradlinige Bewegung, zugleich bewegen sich die Bestandtheile dieser Molecüle gegen einander. Diese Bewegung ist aber nicht bei allen Molecülen gleich gross, durch Zusammenstossen unter einander oder gegen die Wandung werden sich manche Molecüle schneller, manche langsamer bewegen, nur die mittlere lebendige Kraft dieser Bewegung bleibt bei unveränderter Temperatur gleich gross. Wenn nun die Temperatur des Gases so gesteigert wird, dass die innere Bewegung der Molecüle ausreicht, die Verbindung zu zerlegen, so werden natürlich wieder nicht alle Molecüle gleichzeitig zerlegt, sondern die zuerst, bei denen die innere Bewegung vorher schon am grössten war. Die getrennten Bestandtheile, jetzt selbständige Molecüle, bewegen sich ebenfalls geradlinig fort, begegnen sich dabei aber und werden sich vereinigen, sobald ihre Bewegungszustände der Art sind, dass an diesen bei der Vereinigung zur ursprünglichen Verbindung keine grössere Bewegung der Bestandtheile resultirt, als jene ist, bei der sie sich trennen werden. Bei bestimmten Temperaturen wird dann ein Gleichgewicht in dem Gase eintreten, wenn eine gleiche Anzahl von Molecülen sich zerlegen und wieder bilden. Bei gesteigerter Temperatur wird endlich ein Punct eintreten, bei dem alle Molecüle sich zerlegen ohne sich wieder vereinigen zu können, dann ist die Verbindung zerstört. Während der Dissociationsperiode können natürlich durch Oeffnungen im Gefäss sowohl Molecüle als unzersetzte Verbindung, wie die Bestandtheile diffundiren. Der Verf. zeigt, wie man mit Zugrundelegung dieser Hypothese alle Erscheinungen der Dissociation erklären kann; er glaubt auch die Einwürfe, welche Schröder von der Kolk[1]) gegen Deville's Theorie gemacht hat, durch seine Hypothese beseitigt zu haben

2. *Theorie der Gleichgewichtszustände zwischen reciproken Reactionen, Erklärung der Massenwirkung* u. s. w. Die Erscheinung, dass eine Verbindung AB durch einen Stoff C bei einer Temperatur zersetzt wird, bei der auch die Verbindung BC durch A zerlegt wird, die Thatsache, dass Reactionen nach dem Schema AB + CD = AD + BC bei gleicher Temperatur reciprok werden können, bilden noch ein dunkles Kapitel in der Affinitätslehre. Der Verf. versucht auch diese Erscheinung mit der Hypothese zu erklären, die wir oben erwähnt haben. Denkt man sich eine gasförmige Verbindung AB in einem geschlossenen Raume mit dem dritten Stoff C. Bei Erhöhung der Temperatur wird AB in das Stadium der Dissociation treten. Hat dann ein Bestandttheil B Affinität zu C, so kann sich BC bilden, unter Abscheidung von A, B und C können sich vereinigen, sobald die Resultirende ihrer Bewegungen nicht einen Bewegungszustand herbeiführt, der ihr Zusammenbleiben unmöglich macht. Schon ehe aber AB sich anfängt zu zerlegen, kann auch bei niederer Temperatur die Affinität von C zu B eine solche Umlagerung herbeiführen. Wenn ein Molecül AB, dessen Bestandtheile schon in starker Bewegung sind, auf ein Molecül C stösst, so ist es wahrscheinlich, dass das momentan entstandene Molecül ABC zerfällt in BC und A. Wenn nun keine Art von Bewegung das Molecül BC zur Zerzetzung bringen kann, so muss ohne Temperaturerhöhung in einer Zeit die Umlagerung so beendet sein, dass nur Molecüle BC und A vorhanden sind. Wenn aber von irgend einer Temperatur an auch BC in den Dissociationszustand kommt, so wird A seine Verwandtschaft zu B wieder geltend machen und wieder AB und C regenerirt werden. Bei einer bestimmten

1) Vergl. d. Z. N. F. 3, 185.

Temperatur kann man sich dann vorstellen, kann ein Gleichgewicht eintreten; in dem Gemisch werden Molecüle AB, BC, C und A enthalten sein und immer ebensoviele zerlegt als gebildet. Fügt man diesem Gasgemisch nun noch mehr Molecüle AB hinzu, so wächst damit die Anzahl der sich zersetzenden Molecüle AB, es wird dann erst wieder ein Gleichgewicht eintreten können, wenn ein Gasgemisch entstanden ist, das weniger Molecüle C enthält. Nehmen wir gar die freiwerdenden Molecüle A fort, so wird bald ein Gasgemisch resultiren, das nichts mehr von dem Gase C enthält. Vermindern wir dagegen die Anzahl der Molecüle AB, führen dagegen Molecüle A zu, so wird bald die Bildung der Molecüle BC aufhören und ein Gasgemisch resultiren, das viele Molecüle C frei enthält. — Bei der Reaction von gasförmigen Körpern auf einander wird man durch die Mengenverhältnisse der Molecüle (AB und C) kaum die eine oder die andere Reaction ganz zu Ende führen, man muss da durch Zuführung eines anderen Gases (A) die Reaction zu beenden suchen. — Ein Beispiel, bei dem ein Körper fest oder flüssig ist, giebt der Verf. in den Reactionen zwischen Kupfer, Wasserdampf und Wasserstoff. Wasserdampf (AB) und glühendes Kupfer (C) geben Wasserstoff (A) und Kupferoxyd (BC). Leitet man aber bei derselben Temperatur Wasserstoff (A) über Kupferoxyd (BC), so resultirt Wasser (AB) und metallisches Kupfer (C). Erhitzt man aber eine beschränkte Menge Wasserdampf mit einer beschränkten Menge von Kupfer in einer geschlossenen Röhre, so muss es für jeden Temperaturgrad ein bestimmtes Verhältniss von Wasser, Wasserstoff, Kupfer und Kupferoxyd geben. — Mit Hülfe dieser Hypothese erklärt der Verf., wesshalb sich viele Substanzen, die durch Verbindung mit einem Gase entstanden sind, nur in diesem Gase unzersetzt und unverändert destilliren lassen (z. B. Chlorschwefel in Chlor). Umgekehrt erleichtert das Entweichenlassen von Bromwasserstoff aus zugeschmolzenen Röhren die darin vorsichgehende Einwirkung des Broms auf organische Substanzen u. s. w.

3. *Verhältniss der Williamson'schen Austauschungstheorie zu der vorgeschlagenen Hypothese.* Schon vor 16 Jahren hat Williamson in seiner Abhandlung über die Theorie der Aetherbildung die Ansicht ausgesprochen, dass „in einem Aggregat von Molecülen jeder Verbindung ein fortwährender Austausch zwischen den in ihr enthaltenen Elementen vor sich gehe.“ Die Reactionen nun, die der Verf. im zweiten Abschnitt seiner Abhandlung bespricht, bei denen er das gleichzeitige Verlaufen entgegengesetzter Vorgänge zu erklären sucht, lassen sich auch als *Austausch* auffassen, die beiden Hypothesen von Williamson und Pfaundler sind daher einander ähnlich. Vier wesentliche Unterschiede führt aber der Verf. auf: *a.* Nach Pfaundler unterliegt nicht „jede“ Verbindung der partiellen Zersetzung (dem Austausche), sondern nur manche und diese nur von einer gewissen Temperaturgränze an. *b.* Innerhalb gewisser Temperaturgränzen sind nicht alle Molecüle zugleich in Zersetzung begriffen. *c.* Die Ansicht des Verf. gründet sich nicht allein auf die „Bewegung“ der Atome, sondern „auf die momentane Verschiedenheit der Bewegungszustände der einzelnen Molecüle“. *d.* Die Hypothese von Pfaundler sucht auch solche Erscheinungen zu erklären, bei der die partielle Zersetzung nur durch die Wärme herbeigeführt wird, ohne Mithülfe eines andern Körpers. — Es würde uns zu weit führen, wollten wir die ausführlichen Auseinandersetzungen des Verf. näher verfolgen, in denen er zeigt, dass seine Hypothese den Thatsachen viel besser entspricht, als die von Williamson.

(Pogg. Ann 131, 55.)

Chemische Untersuchungen einiger ostindischen Fettarten.[1] Von Dr. A. C. Oudemans jun. — Die Samen von Cerbera Thevetia, einer in Java eingeführten Zierpflanze, enthalten 57 Proc. eines durch Benzol aus-

---

1) Vergl. diese Zeitschr. N. F. 3, 256.

zuziehenden Fettes, das bei 25° flüssig ist und nicht trocknet. Ausserdem ist in ihnen ein Glucosid (bis zu 4 Proc.) enthalten, das de Vry näher untersucht. Die chemische Untersuchung des Fettes ergab, dass es aus 63 Proc. Triolein und 37 Proc. Tripalmitin und Tristearin besteht. — Das Oel von Cerbera Odollam ist giftig in Folge seines Gehaltes an einem von de Vry aus demselben abgeschiedenen Glucosid, mit dessen Untersuchung de Vry noch beschäftigt ist. Dieses Glucosid scheidet sich allmälig krystallinisch ab, wenn man das Oel in möglichst wenig Aether löst und dann stehen lässt. Von dem so gereinigten Fett enthalten die Samen 57,8 Proc. Die Zusammensetzung des Oeles ist dieselbe wie die des aus Cerbera Thevetia gewonnenen. — Die Samen von Samadera Indica enthalten 32 Proc. eines hellgelben bitter schmeckenden nicht trocknenden Oeles, das aus 84 Proc. Triolein und 16 Proc. Tristearin mit wenig Tripalmitin besteht. — Die Samen von Gossampinus albus, einer Baumwolle liefernden Pflanze, enthalten 18,57 eines wasserhellen, gelblichen, nicht trocknenden Oeles, das aus 25 Proc. Tripalmitin + Tristearin und 75 Proc. Triolein besteht. — Das Fett von Terminalia Catappan ist weiss und fest, durch Benzol kann man aus den geschälten Samen 51 Proc. ausziehen. Es enthält 46 Proc. Tripalmitin und Tristearin auf 54 Proc. Triolein. — Ein aus den Samen von Brucea Sumatrana durch Schwefelkohlenstoff ausgezogenes Oel enthielt 67 Proc. Triolein auf 33 Proc. Tristearin und Tripalmitin. — Das Oel aus den Früchten von Calophyllum inophyllum ist grünlich gefärbt und von unangenehmem Geruch. Die Analyse wies darin die Glyceride der Oelsäure, der Stearinsäure und der Palmitinsäure nach, eine quantitative Bestimmung dieser Bestandtheile konnte nicht vorgenommen werden, da von dem flüssigen Fett auf der Reise viel verloren war. (J. p. Chem. 100, 409.)

Ueber die alkalische Reaction verschiedener Minerale. Von A. Kenngott. — Eine Reihe gewöhnlich für unlöslich gehaltener Minerale erkannte der Verf. als in geringem Grade löslich und beobachtete, dass viele von ihnen eine alkalische Reaction zeigen. Er brachte das Mineral in Form eines ganzen feinen Pulvers auf ein in einem Uhrglas liegendes und mit Wasser benetztes Stück Curcumapapier. Von den Zeolithen prüfte er den Apophyllit, Natrolith, Analcim, Prehnit, Harmatom, Stilbit, Desmin, Chabacit und Laumontit. Alle reagirten alkalisch und zwar in der gegebenen Reihenfolge stärker oder schwächer. — Steatit, Serpentin, Pennin, Chlopit, Klinochlor, Jeffersonit reagiren auch. Datolith, Poragonit und Lepidolith reagiren schwach, Stemimorphit nicht. Von wasserfreien Silicaten reagiren Lithionit und Muscovit schwach, Magnesiaglimmer stark alkalisch. Orthoklas, Albit, Leucit, Nephelin, Petalit und Spodumen reagiren um so stärker alkalisch, je geringer ihr Kieselsäuregehalt ist. — Epidot, Anorthit, Wernerit, Vesuvian und Kalkthongranat reagiren, Allochroit nicht, Pyrop und Smaragd nach dem Glühen des Pulvers. Turmalin und Staurolith reagiren nicht, Apinit dagegen stark alkalisch. Olivin, Grammatit, Amphibol, Augit, Diopsid und Wollastonit reagiren, ebenfalls Titonit, dagegen Zirkon nicht. — Boracit, Brucit, Spinell reagiren, Korund und Diaspor reagiren nicht, auch nicht nach dem Glühen des Pulvers, aber deutlich, wenn man das Pulver anfeuchtet und auf einem Platinblech in der Reductionsflamme erhitzt. — Die Carbonate der alkalischen Erden reagirten alle alkalisch, am stärksten die Magnesiumcarbonate. Siderit und Malachit reagiren nicht. — Die Sulfate reagiren an sich nicht, aber stark nach dem Glühen. — Lazulith und Apatit reagiren nicht, letzterer nach dem Glühen schwach. — Sheelit, Kassiterit und Rutil reagiren erst nach dem Glühen in der Reductionsflamme; auch Fluorit, Kryolith und Steinsalz reagiren erst in geschmolzenem Zustande, Sphalerit weder vor noch nachdem Glühen. (J. p. Chem. 101, 1.)

Ueber einige Derivate der Erucasäure.

Von Otto Hausskuecht.

(Ann. Ch. Pharm. 143, 40; vergl. diese Zeitschr. N. F. 2, 145.)

Die zur Untersuchung verwendete Säure stellte Verf. aus Rüböl dar, indem er dasselbe mit Bleiglätte zersetzte, das Pflaster längere Zeit mit Aether extrahirte und aus dem rückständigen reinen erucasauren Blei die Säure mit Salzsäure abschied. Der Aether löst das Bleisalz einer der Oelsäure sehr ähnlichen Säure, die aber doch von derselben verschieden zu sein scheint, nebst wenig erucasaurem Blei; letzteres scheidet sich beim Abdestilliren des Aethers aus, liefert aber durch Zersetzung mit Salzsäure eine weniger reine Erucasäure.

1. *Behenolsäure.* Das Bromid der Erucasäure $C_{22}H_{42}Br_2O_2$ wird mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydrat (4—5 Aeq.) in zugeschmolzenen Röhren 7—8 Stunden lang auf 140—150° erhitzt, die beim Erkalten weisse Masse in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Es scheidet sich eine feste Säure aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und in weissen, glänzenden, meist zu Büscheln gruppirten Nadeln erhalten wird; Schmelzp. 57°,5. Sie wird beim Reiben leicht electrisch, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und absolutem Alkohol. Die Analyse ergab die Formel $C_{22}H_{40}O_2$; die Säure, welche Verf. Behenolsäure nennt, entsteht also nach der Gleichung

$$C_{22}H_{42}Br_2O_2 - 2HBr = C_{22}H_{40}O_2.$$

Neben der Säure wird durch tiefer gehende Zersetzung noch ein braunes Oel gebildet. — Die Behenolsäure ist der Stearolsäure und Palmitolsäure homolog; ebenso wenig als diese nimmt sie durch Behandlung mit Natriumamalgam 2 oder 4 Aeq. Wasserstoff auf. — Die Salze sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich. — Das *Kalium-* und das *Natriumsalz* bilden warzenförmige Krystalle. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt aus verdünnter alkoholischer Lösung in glänzenden Blättchen, die an der Luft durch Ammoniakverlust weiss und undurchsichtig werden. Das *Baryumsalz* $(C_{22}H_{39}O_2)_2Ba$, erhalten durch Fällung von Chlorbaryum vermittelst der Säure, ist auch in Alkohol und Aether unlöslich. Ebenso verhalten sich das *Strontium-* und *Calciumsalz.* — Das *Magnesiumsalz* $(C_{22}H_{39}O_2)_2Mg + 3H_2O$ fällt durch Zusatz der Säure zu einer Lösung von essigsaurem Magnesium als weisser Niederschlag; aus siedendem Alkohol krystallisirt es mit 3 Mol. Krystallwasser; es verwittert an der Luft, schmilzt bei 130° unter Verlust des Krystallwassers. — Das *Silbersalz* $C_{22}H_{39}O_2Ag$ ist auch in Alkohol unlöslich.

2. *Bromide der Behenolsäure.* Das Dibromid $C_{22}H_{40}Br_2O_2$ entsteht, wenn man zu einem Molec. der Säure etwas mehr als ein Molec. Brom fliessen lässt; dabei wird nur wenig Bromwasserstoff frei. Das Dibromid bildet glänzende Blättchen, löst sich leicht in Alkohol

und Aether, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 46—47°. Es wird durch alkoholische Kalilauge nicht in der Kälte, wohl aber bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° zersetzt, indem hauptsächlich wieder Behenolsäure, verunreinigt durch etwas Oel, gebildet wird, aber keine wasserstoffärmere Säure. — Trägt man Behenolsäure in überschüssiges Brom ein, so erfolgt jedesmal ein lebhaftes Zischen, gleichzeitig entwickelt sich viel Bromwasserstoff. Die anfangs geschmolzene Masse wurde nach dem Erkalten in Natronlauge gelöst, daraus durch Salzsäure wieder abgeschieden; aus Alkohol umkrystallisirt bildete sie glänzende, biegsame sehr weiche Blättchen, die bei 77—78° schmolzen. Ob deren Zusammensetzung $C_{22}H_{40}Br_4O_2$ oder $C_{22}H_{38}Br_4O_2$ ist, lässt sich aus der Brombestimmung des Verf.'s nicht ermitteln. Durch Erhitzen dieses Bromids mit alkoholischer Kalilauge auf 150—160° wurde ein Kaliumsalz gebildet, aus dem Salzsäure ein braunes Oel abschied, aus dem keine feste krystallinische Säure erhalten werden konnte. Natriumamalgam wirkt langsam auf das Tetrabromid ein, entzieht ihm selbst in der Siedhitze erst nach längerer Zeit alles Brom; dabei wird eine Säure gebildet, die Verf. nach ihrem Schmelzpunct (33°) für Erucasäure hält.

3. *Einwirkung rother rauchender Salpetersäure auf Behenolsäure.* — Gewöhnliche Salpetersäure wirkt selbst in der Wärme nur langsam auf Behenolsäure ein und bildet ein Oel von der Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_3$. Rothe rauchende Salpetersäure bildet in der Kälte ebenfalls fast nur dieses Oel; lässt man sie aber zu geschmolzener Behenolsäure fliessen, so erzeugt fast jeder Tropfen eine kleine Explosion, und das Endproduct enthält ausser demselben Oel noch eine Säure $C_{22}H_{40}O_4$, welche Verf. *Dioxybehenolsäure* nennt, und eine Säure $C_{11}H_{20}O_4$, die Verf. *Brassylsäure* nennt, beide jedoch nur in geringer Menge. Zur Trennung der drei Körper löst man das mehrfach mit Wasser gewaschene, halb feste, halb flüssige Product in heissem absolutem Alkohol; beim Erkalten bleibt das Oel in Lösung, der grösste Theil der *Dioxybehenolsäure* scheidet sich aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man dieselbe in kleinen, glänzenden, stets etwas gelblichen Schüppchen, nicht in Wasser löslich, beträchtlich weniger in Alkohol als die Behenolsäure, sie schmilzt bei 90—91°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Von Salpetersäure wird sie nicht angegriffen. — Die Alkalisalze und das Ammoniaksalz scheiden sich aus der alkoholischen Lösung in Krystallrinden ab. Das Baryum-, Strontium- und Calciumsalz sind in Wasser und Alkohol unlöslich. Dioxybehenolsaures Silber ist ein weisser, am Licht ziemlich beständiger Niederschlag, von der Zusammensetzung $C_{22}H_{39}O_4Ag$; demnach ist die Säure einbasich.

Oel $C_{11}H_{20}O_3$. Die alkoholische Lösung, aus welcher die Dioxybehenolsäure auskrystallisirt ist, scheidet nach einiger Zeit ein gelbes Oel ab, welches leichter als Wasser, schwerer als Alkohol ist. Wird es aus einer Retorte mit Wasserdämpfen überdestillirt, so scheiden sich in der Vorlage farblose, eigenthümlich durchdringend rie-

ehende Tröpfchen ab. In der Retorte bleibt ein Gemisch von Dioxybehenolsäure und Brassylsäure als gelb gefärbte Masse, die nach einiger Zeit zu einem Haufwerk von Krystallen erstarrt. Das Oel löst sich in Natronlauge, wird daraus durch Salzsäure unverändert abgeschieden. Die Formel des über Schwefelsäure getrockneten Oeles $\Theta_{11}H_{20}\Theta_3$ lässt dasselbe als Aldehyd der Brassylsäure betrachten; durch Oxydation mit Brom geht es in Brassylsäure über. Die *Brassylsäure* $\Theta_{11}H_{20}\Theta_4$ wird dadurch ganz rein erhalten, dass man das rohe oder destillirte Oel einige Tage mit Brom und Wasser stehen lässt und die dann gebildeten Krystalle in einer grossen Menge heissen Wassers auflöst. Beim Erkalten krystallisirt sie in weissen oder schwach röthlichen Schuppen, die mit Sebacylsäure die grösste Aehnlichkeit haben. Sie löst sich kaum in kaltem, schwer in siedendem Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Aether, schmilzt bei 108,5° und erstarrt bei 105°. — Die Brassylsäure ist zweibasisch, bildet vorzugsweise neutrale Salze. Das neutrale Natrium- und Ammoniaksalz krystallisiren warzenförmig, sind in Wasser löslich. Das Calciumsalz $\Theta_{11}H_{18}\Theta_4\Theta a + 3H_2\Theta$, erhalten aus dem Ammoniaksalz und essigsaurem Calcium, ist eine in Wasser und Alkohol unlösliche Masse. — Das Magnesium-, Blei- und Kupfersalz sind in Wasser und Alkohol unlöslich. Das Silbersalz $\Theta_{11}H_{18}\Theta_4Ag_2$, eine weisse schwere in Wasser unlösliche Masse, wird am Licht allmälig violett. — Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht aus Behenolsäure ausser der Brassylsäure keine zweite Säure aus der Oxalsäurereihe; Brassylsäure bildet sich auch bei Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Erucasäure; Verf. konnte noch nicht untersuchen, ob nicht dabei auch die übrigen Glieder der Oxalsäurereihe gebildet werden.

4. *Monobromerucasäure* $\Theta_{22}H_{41}Br\Theta_2$. Vermischt man bei gewöhnlicher Temperatur eine alkoholische Lösung des Erucasäuredibromids mit alkoholischer Kalilauge, so tritt lebhafte Erwärmung und beträchtliche Ausscheidung von Bromkalium ein. Filtrirt man dieses ab, so scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zu dem klaren Filtrat ein gelbes Oel am Boden des Gefässes ab, welches nach wiederholtem Waschen mit Wasser an einem kühlen Ort nach längerer Zeit zu einer festen, gelblich weissen Masse erstarrt. Sie ist Monobromerucasäure, enthält aber schon eine kleine Menge Behenolsäure. Sie schmilzt bei 33—34°, erstarrt erst nach längerer Zeit wieder, löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Die Bildung aus dem Dibromid erfolgt nach der Gleichung:

$$\Theta_{22}H_{42}Br_2\Theta_2 = \Theta_{22}H_{41}Br\Theta_2 + HBr.$$

5. *Bromid der Monobromerucasäure* $\Theta_{22}H_{41}Br_3\Theta_2$ entsteht durch Addition von 1 Molec. Brom zu 1 Molec. Monobromerucasäure, schmilzt bei 31—32°, löst sich leicht in Alkohol und Aether. Die Salze sind fadenziehende Massen. — Alkoholische Kalilauge entzieht 2 At. Brom; die Analysen des Verf.'s lassen es unbestimmt, ob dabei Monobromerucasäure oder Monobrombehenolsäure $\Theta_{22}H_{39}Br\Theta_2$ gebildet wird.

6. Bei Einwirkung von Silberoxyd auf Erucasäuredibromid wird hauptsächlich *Oxyerucasäure* $C_{22}H_{42}O_3$ gebildet, neben wenig Dioxybehenolsäure $C_{22}H_{44}O_4$. Zur Darstellung erwärmt man Erucasäuredibromid mit einem grossen Ueberschuss von Silberoxyd und Wasser mehrere Stunden lang auf dem Wasserbad, bis das Gemisch braun geworden ist, zersetzt dann durch Kochen mit Salzsäure und reinigt das ausgeschiedene Oel durch wiederholtes Waschen mit Wasser. Dasselbe besteht wesentlich aus der flüssigen Oxyerucasäure, enthält aber auch etwas feste Dioxybehensäure, die sich beim Stehen theilweise abscheidet. Zur völligen Trennung wird mit Baryt verseift, die Baryumsalze mit Aether behandelt, welcher das oxyerucasaure Baryum auflöst. Der Aether wird abdestillirt, die Säure durch Salzsäure abgeschieden und durch Auflösen in Alkohol gereinigt. Sie ist ziemlich dickflüssig, leichter als Wasser und darin unlöslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Die Salze sind amorphe, fadenziehende Massen, mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich. Das Baryumsalz ist in Aether löslich, gab indess bei der Analyse keine stimmenden Zahlen; es enthält aber nicht mehr als 1 Aeq. Baryum.

Dioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4$. Zur Darstellung grösserer Mengen kocht man Oxyerucasäure mit Kalilauge:

$$C_{22}H_{42}O_3 + KHO = C_{22}H_{43}O_4K.$$

Das dioxybehensaure Kalium scheidet sich beim Erkalten in körnigen Krystallen aus. Durch Zersetzen des Kaliumsalzes mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Säure in kleinen körnigen Krystallen, die sich shwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol lösen. Sie schmilzt bei 127° und erstarrt beim Erkalten zu einer feinkörnig krystallinischen Masse. Sie ist einbasisch; die Alkalisalze sind in Wasser und Alkohol löslich, die übrigen unlöslich. Das Natriumsalz $C_{22}H_{43}O_4Na$, erhalten durch Sättigen der Säure mit Natronlauge und Umkrystallisiren aus Alkohol, bildet körnige Krystalle, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich, schmilzt bei 205°. — Aehnlich sind das Kalium- und Ammoniaksalz. — Das Baryumsalz $(C_{22}H_{43}O_4)_2Ba$ wird durch Fällen des Natriumsalzes mit Chlorbaryum erhalten. — Das Blei- und Silbersalz sind weisse Niederschläge.

7. *Brassidinsäure* $C_{22}H_{42}O_2$. — Websky (Journ. pr. Chem. 58, 449) giebt an, dass die Erucasäure durch salpetrige Säure in eine isomere, bei 60° schmelzende Säure übergehe; Otto (Ann. Ch. Pharm. 127, 182) dagegen behauptet, salpetrige Säure wirke gar nicht auf Erucasäure ein. Websky's, von ihm selbst Brassinsäure genannte Säure war aus Rüböl, Otto's Säure aus Senföl dargestellt; da aber beide Säuren nach Städeler (Ann. Ch. Pharm. 87, 133) identisch sind, so hat Otto wahrscheinlich die Einwirkung der salpetrigen Säure nicht lange genug fortgesetzt. Verf. nennt diese, der Erucasäure isomere Säure *Brassidinsäure* und stellt sie nach folgendem Verfahren dar: Erucasäure wird mit verdünnter Salpetersäure

so lange auf 60—70° erhitzt, bis eine Gasentwicklung eintritt, dann sofort abgekühlt. Das Product erstarrt sehr schnell und wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die reine Säure bildet weisse glänzende Blättchen, beim Abkühlen nach dem Schmelzen sternförmig gruppirte Nadeln; sie schmilzt bei 60° und erstarrt bei 54°. Sie wird beim Reiben leicht electrisch, löst sich in Alkohol und Aether, jedoch weniger leicht als die Erucasäure, ihre alkoholische Lösung röthet Lackmus. Die Alkälisalze sind in Wasser und Alkohol löslich, das in Wasser unlösliche Magnesiumsalz kann aus Alkohol krystallisirt erhalten werden, die übrigen Salze sind in beiden Lösungsmitteln unlöslich. Brassidinsaures Natrium $C_{22}H_{41}O_2Na$ krystallisirt aus alkoholischer Lösung in glänzenden Blättchen, die leicht electrisch werden, erst über 200° schmelzen und sich dabei braun färben. Das Kaliumsalz krystallisirt aus Alkohol in kleinen Schuppen. — Neben der Brassidinsäure bildet sich bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Erucasäure noch ein dunkles Oel, das nicht näher untersucht wurde.

8. *Bromid der Brassidinsäure* $C_{22}H_{42}Br_2O_2$. Lässt man Brom zu Brassidinsäure fliessen, die auf Wasser schwimmt, so verschwindet die Farbe des Broms sofort, die Säure sinkt unter und beginnt zu schmelzen. Man lässt den Ueberschuss des Broms an der Luft verdunsten und krystallisirt aus Alkohol um. Das Bromid der Brassidinsäure bildet kleine farblose Krystalle, während das Bromid der Erucasäure keine Spur von Krystallisation zeigt. Es schmilzt bei 54°, also 12° höher als das Bromid der Erucasäure, und erstarrt bei 38—40°. Es wird von alkoholischer Kalilauge selbst bei 170—180° kaum angegriffen, erst bei 210—220° bildet sich Behenolsäure. Auch Natriumamalgam wirkt nur sehr langsam ein, beim Erhitzen auf 100° ist das Brom erst nach 8—10 Tagen vollständig entfernt; es entsteht Brassidinsäure.

Ueber Melilotsäure und deren künstliche Darstellungsweise aus Cumarin.

Von Constantin Zwenger.

(Ann. Ch. Pharm. 5. Supplem. 100.)

Die Darstellung der Melilotsäure aus Steinklee geschah im Allgemeinen nach einem vom Verf. in Gemeinschaft mit Bodenbender bereits mitgetheilten Verfahren (Ann. Ch. Pharm. 126, 257); nur wurde, was sehr wesentlich ist, der aus der wässerigen Lösung des ätherischen Auszugs durch Bleiessig erhaltene Niederschlag nicht direct durch Schwefelwasserstoff zerlegt, sondern vorher so lange mit Wasser ausgekocht, als das heisse Filtrat nach längerem Stehen einen kry-

stallinischen Niederschlag von melilotsaurem Blei ausschied. Zweckmässig wird die Mutterlauge der ersten Abkochungen immer von Neuem zum Auskochen des Rückstandes verwendet. Nach dem Zersetzen des so erhaltenen melilotsauren Bleis durch Schwefelwasserstoff wurde die auf dem Wasserbad concentrirte wässerige Säurelösung mit neutralem essigsaurem Blei versetzt, und dadurch ein schwerer, krystallinischer, weisser Niederschlag erhalten, der nach dem Auswaschen in der Regel als reines melilotsaures Blei betrachtet werden darf. Von einem etwa noch vorhandenen Gehalt an Cumarin, der sich leicht durch den Geruch verräth, kann er durch Auskochen mit Aether befreit werden. Das reine Bleisalz wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt; aus dem Filtrat vom Schwefelblei schiesst die Säure nach der Concentration und längerem Stehen in der Kälte in grossen Krystallen an; die Mutterlauge liefert beim Verdunsten im Vacuum weitere Mengen. — 100 Pfd. trockenes Kraut geben etwa $1\frac{1}{2}$—2 Unzen reine Melilotsäure. — Versuche des Verf.'s, die Darstellungsweise zu vereinfachen, scheiterten; durch Auskochen des Steinklee's mit verdünnter Sodalösung, Fällen des mit Essigsäure neutralisirten Auszugs mit Bleizucker und Auskochen des sehr voluminösen Bleiniederschlags mit Wasser wurde ein Filtrat erhalten, das selbst nach sehr langer Zeit kein melilotsaures Blei abschied.

Die Melilotsäure löst sich bei 18° in 20 Thln., bei 40° schon in 0,918 Thln. Wasser, noch leichter in Alkohol und Aether, die Lösungen reagiren stark sauer. Aus heissgesättigter wässeriger Lösung krystallisirt sie bei längerem Stehen in der Kälte in zolllangen, durchsichtigen, spiessigen, dem Arragonit ähnlichen Krystallen, die bei 82° schmelzen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren. Sie schmeckt adstringirend sauer, riecht bei gewöhnlicher Temperatur honigartig aromatisch, beim Erwärmen dem Steinklee ähnlich. Sie zersetzt kohlensaure Salze in der Kälte, löst in der Wärme Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung. Ueberschüssige Alkalien ertheilen ihrer Lösung bei auffallendem Licht einen schwachen, grünlichen Schein, der um so geringer erscheint, je reiner die Säure war. Bei mehrtägigem Stehen einer concentrirten Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak tritt allmälig, auch beim Abschluss der Luft, eine indigblaue Färbung ein, die erst nach sehr langer Zeit ins Gelbliche oder Röthliche übergeht. Beim Erwärmen einer solchen ammoniakalischen Lösung zeigt sich dagegen sogleich eine röthliche oder rothe Färbung, wie überhaupt die Lösungen der Säure und die der Salze mit starker Basis eine Neigung besitzen, beim Concentriren in der Wärme sich röthlich zu färben. Bei vorsichtigem tropfenweisem Zusatz einer kalten wässerigen Lösung von Melilotsäure zu einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung entsteht eine bläuliche Färbung, die unter Ausscheidung eines gelblichen oder bräunlichen Niederschlags langsam verschwindet. Eisenchlorür erzeugt weder Farbenveränderung, noch Niederschlag. Bleichkalklösung färbt die Lösung der Säure in der Kälte gelb, in der Wärme roth. — Durch schmelzendes Kaliumhydrat zer-

legt sich die Säure unter Wasserstoffentwicklung in Salicylsäure und Essigsäure: $C_9H_{10}O_3 + 2H_2O = C_7H_6O_3 + C_2H_4O_2 + 2H_2$.

Anhydrid der Melilotsäure. Durch Destillation der Säure erhielt Verf. einen ölartigen Körper nebst Wasser, während eine Spur von Kohle im Rückstand blieb. Die erste Portion des Destillats war durch Wasser getrübt, die folgende hell und farblos, die letzte mitunter röthlich oder violett. Das rectificirte farblose Oel reagirte neutral, erstarrte auch nicht in einer Kältemischung und löste sich beim Erwärmen mit Wasser langsam unter Bildung von Melilotsäure. Durch die Analyse wurde der Kohlenstoffgehalt zu niedrig, der Wasserstoffgehalt zu hoch für die Formel $C_9H_8O_2$ gefunden. Das Oel wurde daher nochmals über Chlorcalcium rectificirt, die erste Portion wieder von der folgenden gesondert; letztere erstarrte nun nach einiger Zeit im Vacuum fast ganz zu einer Krystallmasse, deren Analyse die Zusammensetzung $C_9H_8O_2$ ergab. — Das Anhydrid der Melilotsäure krystallisirt in farblosen, glänzenden, harten, grossen, scheinbar rhombischen Tafeln, schmilzt bei 25° zu einem stark lichtbrechenden Oel, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch und siedet unzersetzt bei 272° C. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sein Geruch dem des Cumarins sehr ähnlich, bei höherer Temperatur sehr angenehm und lebhaft an Zimmtöl und Nitrobenzol erinnernd. In Alkohol und Aether löst es sich mit vollkommen neutraler Reaction. In kaltem Wasser ist es unlöslich; bei raschem Kochen wird ein Theil gelöst, der sich beim Erkalten unter milchiger Trübung als farbloses Oel wieder ausscheidet. Bei längerem Erwärmen mit Wasser geht es in Melilotsäure über. Selbst wenn es geschmolzen in nicht hermetisch verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird, zieht es allmälig Feuchtigkeit an und verwandelt sich in krystallisirte Melilotsäure. Etwas Anhydrid bildet sich schon, wenn die Melilotsäure längere Zeit auf dem Wasserbad geschmolzen wird, und bleibt beim Uebergiessen mit kaltem Wasser als Oel ungelöst.

Salze der Melilotsäure. Die Melilotsäure ist einbasisch, die Salze krystallisiren meist gut. Die der Alkalien und alkalischen Erden reagiren schwach alkalisch, das Ammoniaksalz und die der Schwermetalle sauer. Die löslichen werden aus den Oxyden oder Carbonaten und Melilotsäure, die unlöslichen durch doppelte Zersetzung dargestellt. Sie schmelzen meistens leicht, manche schon unter 100°, entwickeln bei höherer Temperatur Anhydrid; bei weiterem, sehr vorsichtigem Erhitzen färbt sich mitunter die geschmolzene Masse erst roth, dann prachtvoll violett, und das dann übergehende Anhydrid ist ebenfalls roth oder violett; namentlich das Baryumsalz zeigt diese Erscheinung. Bei stärkerem Glühen wird Phenol frei und es bleibt eine sehr schwer verbrennliche Kohle. — *Kaliumsalz* $C_9H_9O_3K$; in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, krystallisirt aus ersterem strahlig blätterig, schmilzt unter Verlust von Krystallwasser bei 125°. Wird aus alkoholischer Lösung durch Aether als ölartige Schicht abgeschieden, die in der Kälte mit Salzsäure versetzt zu einem Krystallbrei von Melilotsäure

erstarrt. — Das *Ammoniaksalz* krystallisirt aus einer mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung beim Verdunsten an der Luft in feinen, seideglänzenden Nadeln, leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Baryumsalz $(C_9H_9O_3)_2Ba + 3H_2O$. Feine, perlmutterartigglasglänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, verliert das Krystallwasser bei 100°. Wird es längere Zeit auf dieser Temperatur erhalten, so färbt es sich oberflächlich gelb und entlässt Anhydrid. Durch überschüssiges Barytwasser kann kein Baryumsalz $C_9H_8O_3Ba$, welches dem gleich zusammengesetzten Baryumsalz der Phloretinsäure entspräche, erhalten werden.

Calciumsalz $(C_9H_9O_3)_2Ca$. Fällt aus einer sehr concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes durch Chlorcalcium; aus verdünnten Lösungen scheidet es sich erst nach längerem Stehen in weissen kugeligen Aggregaten von feinfaseriger radialer Structur ziemlich vollständig aus. In Wasser und Alkohol in der Kälte kaum, in der Wärme nur schwierig löslich; löst sich dagegen leicht in warmer Essigsäure und krystallisirt daraus wieder unverändert.

Magnesiumsalz $(C_9H_9O_3)_2Mg + 4H_2O$. Leicht in Wasser, etwas weniger leicht in Alkohol löslich, reagirt schwach alkalisch, krystallisirt in schuppigen, perlmutterglänzenden Krystallen, die sich fettig anfühlen und leicht verwittern. Bei 100° entweicht das Krystallwasser vollständig.

Zinksalz $(C_9H_9O_3)_2Zn + H_2O$. Wenig in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser löslich, krystallisirt in rosettenförmigen Gruppirungen scheinbar quadratischer Tafeln, die theils glänzend durchsichtig und farblos, theils porcellanartig weiss erscheinen; die durchsichtigen werden mit der Zeit opak. Schmilzt schon unter 100°; beim Eindampfen einer wässerigen Lösung scheidet es sich daher bei einer gewissen Concentration in Oeltropfen aus, die nach längerem Stehen fest werden. Das Krystallwasser entweicht bei 100°.

Kupfersalz $(C_9H_9O_3)_2Cu + H_2O$. Eine mit kohlensaurem Natrium fast neutralisirte wässerige Lösung der Säure scheidet, in der Kälte mit schwefelsaurem Kupfer versetzt, bei concentrirter Lösung sogleich, bei verdünnter erst nach längerem Stehen einen krystallinischen spangrünen Niederschlag ab. Wird auch erhalten, wenn Kupferoxyd oder kohlensaures Kupfer in einer kalten alkoholischen Lösung der Melilotsäure gelöst und die grüne Lösung verdunstet wird; die Krystalle, die meist Spuren von freier Melilotsäure enthalten, sind spangrüne, dem faserigen Malachit sehr ähnliche Aggregate mit radialer Anordnung, oder Kugeln mit radial faseriger Structur; unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kaltem Weingeist; das Krystallwasser entweicht bei 100°. Bei der Darstellung ist jede Erwärmung sorgfältig zu vermeiden; beim Kochen einer weingeistigen Lösung oder beim Fällen einer heissen wässerigen Lösung des Natriumsalzes entsteht ein weissbläulicher Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit farblos wird. (Der Niederschlag enthält 45,4 Proc. CuO, was keiner einfachen Formel entspricht.) Durch vollkommen säurefreien

Aether wird das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur in gleicher Weise zersetzt.

Bleisalz $(\mathrm{C_9H_9O_3})_2\mathrm{Pb}$. Aus einer wässerigen Lösung der Säure fällt neutrales oder basisch essigsaures Blei sogleich einen schweren weissen krystallinischen Niederschlag, der in überschüssigem Bleiessig löslich ist. Ist die Lösung verdünnt, so entsteht der Niederschlag bei Anwendung von Bleizucker nur langsam, weshalb Verf. früher irrig angab, dieses Reagens fälle die Lösung der Melilotsäure nicht. Unlöslich in Aether, in kaltem Wasser und Alkohol; beim Kochen löst sich ein geringer Theil, der beim Erkalten sich in flachprismatischen Krystallen langsam aber vollständig wieder abscheidet. In Essigsäure löst das Salz sich leicht, krystallisirt daraus wieder unverändert.

Silbersalz $\mathrm{C_9H_9O_3Ag}$. Weisser, käsiger Niederschlag, feucht sehr empfindlich gegen das Licht. In Wasser und Alkohol in der Kälte nur sehr wenig, in der Wärme etwas leichter löslich; krystallisirt beim Verdunsten dieser Lösungen in feinen, seideglänzenden Nadeln, die fast immer etwas grau gefärbt sind. — Eine wässerige Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, sowie von salpetersaurem Quecksilberoxyd erzeugt mit Melilotsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag, der sich aus verdünnten Lösungen erst nach längerem Stehen ausscheidet.

Melilotsäure-Aethyläther $\mathrm{C_9H_9O_3,C_2H_5}$. Jodäthyl zerlegt melilotsaures Silber schon bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad, melilotsaures Blei erst beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf einem Sandbad. — Ausserordentlich schnell und leicht ätherificirt sich die Säure, wenn eine starke alkoholische Lösung derselben unter Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure einige Zeit gekocht wird. Nach dem Erkalten setzt man Wasser zu, wäscht den ölartig ausgeschiedenen Aether zuerst mit Sodalösung, dann mit Wasser, löst ihn in Alkohol und dampft diese Lösung auf dem Wasserbad zu einer syrupdicken wasserfreien Flüssigkeit ein. Diese erstarrt bei niederer Temperatur meist erst nach längerer Zeit zu einer strahlig blätterigen Masse, die durch Abpressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren gereinigt wird. — Der Melilotsäureäther krystallisirt aus ätherischer Lösung bei langsamem Verdunsten an der Luft in grossen klinorhombischen Prismen, riecht bei gewöhnlicher Temperatur schwach, aber fein, zimmetartig, entwickelt beim Erhitzen auf Platinblech einen reizenden stechenden Dampf, reagirt neutral, schmilzt bei 34^0 und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, siedet unzersetzt bei 273^0, löst sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung in ölartigen Tropfen aus. Durch Alkalien wird er, namentlich in der Wärme, rasch zersetzt.

Bibrommelilotsäure $\mathrm{C_9H_8Br_2O_3}$. Zu trockener fein zerriebener Melilotsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur überschüssiges Brom in kleinen Portionen unter stetem Umrühren zugesetzt; es entwickelt sich viel Bromwasserstoff, und die anfangs teigartige Masse wird nach und nach wieder fest. Das überschüssige Brom wird an der Luft

verdunstet, der fast weisse Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und in kochendem sehr verdünntem Weingeit gelöst. Die Lösung trübt sich beim Erkalten milchig, und es scheiden sich durchsichtige, farblose, glänzende Nadeln in grosser Menge ab, die, wenn überschüssiges Brom angewendet wurde, vollkommen rein sind. — Die Bibrommelilotsäure löst sich nicht in kaltem Wasser, wenig in kochendem, aus dem sie beim Erkalten vollständig in feinen seideglänzenden Nadeln wieder aukrystallisirt. Sie ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, reagirt stark sauer, schmilzt bei 115° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, lässt sich unzersetzt destilliren. — Das Baryumsalz $(C_9H_7Br_2O_3)_2Ba + 5H_2O$ löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol, reagirt neutral, krystallisirt in stark seideglänzenden Nadeln und verliert sein Krystallwasser bei 100°.

Binitromelilotsäure $C_9H_8X_2O_3$. Uebergiesst man Melilotsäure in der Kälte mit etwa dem sechsfachen Volum Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., so löst sich dieselbe anfangs ohne wesentliche Erwärmung oder Entwicklung von rothen Dämpfen mit dunkelrother Farbe auf und es scheiden sich nach längerem Stehen gelbe oder gelbrothe Krystalle aus der Flüssigkeit aus. Kocht man dagegen die Melilotsäure mit concentrirter Salpetersäure, wobei ein grosser Ueberschuss der letzteren vermieden werden muss, so lange bis die heftige Entwicklung von salpetrigsauren Dämpfen nachlässt, und die anfangs dunkelrothe Farbe der Flüssigkeit in eine hellgelbe übergeht, so krystallisirt die Nitroverbindung nach dem Erkalten in blassgelben, mitunter fast farblosen Krystallen aus. Rauchende Salpetersäure bewirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Reaction dieselbe Umwandlung. — Die Ausbeute ist bei dem ersten Verfahren grösser, die Krystalle aber weniger rein; bei dem zweiten Verfahren enthält die Mutterlauge reichlich Oxalsäure, deren Menge um so grösser ist, je länger die Einwirkung dauerte. Die Krystalle wurden nach dem Abpressen zuerst aus Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt. — Die Binitromelilotsäure ist in kaltem Wasser nur wenig mit gelber Farbe löslich; in kochendem löst sie sich etwas leichter und scheidet sich beim Erkalten ziemlich vollständig in nadelförmigen Krystallen wieder aus. Aus kochendem Alkohol krystallisirt sie in stark glänzenden, scheinbar orthorhombischen Prismen. Die Farbe der Krystalle ist honiggelb mit einem Stich ins Hyacynthrothe, wenn sie mit verdünnter Salpetersäure dargestellt wurden, dagegen stroh- oder schwefelgelb bei Anwendung von concentrirter Salpetersäure. Die Säure, die Verf. früher für Pikrinsäure hielt, färbt organische Stoffe ebenso intensiv wie letztere. Sie schmeckt anfangs schwach adstringirend, zuletzt bitter, löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe, verpufft nicht, schmilzt bei 155° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, lässt sich auch zwischen zwei Uhrgläsern grösstentheils unzersetzt verflüchtigen. Das gelbe ölige Destillat krystallisirt nach einiger Zeit wieder vollständig. Ihre Salze sind meistens gelb oder roth, krystal-

linisch und in Wasser schwer löslich. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Chlorbaryum, namentlich beim Erwärmen, einen zinnoberrothen, mit essigsaurem Blei einen gelben, mit Chlorcalcium und salpetersaurem Silber einen gelbrothen krystallinischen Niederschlag. Die Salze verpuffen beim Erhitzen. Verf. konnte weder die Säure, noch die Salze in absolut chemisch reinem Zustand erhalten; der Kohlenstoffgehalt wurde etwas zu hoch gefunden, vielleicht wegen eines Gehaltes an Mononitromelilotsäure. — Das Barytumsalz gab 33,5 Proc. Baryum, welche Zahl der Formel $C_9H_6X_2O_3Ba + H_2O$ entsprechen könnte. Das Silbersalz gab 42,0 und 43,2 Proc. Silber; ein Salz $C_9H_6X_2O_3Ag_2$ verlangt 45,9 Proc.

Amid der Melilotsäure $C_9H_9O_2.NH_2$. Das Anhydrid der Melilotsäure löst sich in der Kälte in concentrirtem Ammoniak langsam auf. Die Lösung scheidet beim Verdunsten an der Luft das Amid in feinen, stark seideglänzenden, langen Nadeln aus. Das Amid entsteht auch bei längerer Einwirkung von concentrirter Ammoniakflüssigkeit auf Melilotsäureäther. Es reagirt neutral, löst sich wenig in kaltem, leicht in warmem Wasser, sowie in Alkohol und Aether, schmilzt bei 70° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, zerfällt beim Erhitzen in Anhydrid und Ammoniak, und wird durch Säuren und Alkalien in der Wärme leicht zerlegt. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung indigblau.

Künstliche Darstellung der Melilotsäure aus Cumarin (vergl. diese Zeitschr. N. F. 2, 28). Wird Cumarin in Kalilauge gelöst und unter schwachem Erwärmen von Zeit zu Zeit Natriumamalgam zugefügt, so wird das Cumarin nicht verändert. Uebergiesst man dagegen Cumarin mit viel Wasser, dem zur leichteren Auflösung des Cumarins etwas Weingeist zugesetzt ist, und bringt bei einer Temperatur von 40—60° Natriumamalgam (1 Thl. Natrium auf 100 Thl. Quecksilber) in nicht zu grosser Menge hinzu, so wird das Cumarin nach und nach theilweise in Melilotsäure verwandelt. Erst wenn die anfangs stark alkalische Reaction der Flüssigkeit beinahe verschwunden ist, darf neues Natriumamalgam zugesetzt werden. Ist das Cumarin nach mehreren Tagen verschwunden, so wird die Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert und auf dem Wasserbad concentrirt, wo über Nacht gewöhnlich noch Cumarin anschiesst. Nach Entfernung desselben fällt man mit essigsaurem Blei, filtrirt, kocht den Niederschlag so lange mit Wasser aus, als sich noch etwas löst, befreit das aus dem Filtrat krystallisirende Bleisalz mit Aether von Cumarin und zerlegt es mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung gab beim Abdampfen Melilotsäure, durch Eigenschaften, Analyse und Analyse des Bleisalzes als solche erkannt. Folgende Gleichung erklärt die Bildung der Melilotsäure aus Cumarin:

$$C_9H_6O_2 + H_2O + H_2 = C_9H_{10}O_3.$$

Verf. ist der Ansicht, dass aus dem Cumarin zuerst durch Aufnahme von H_2O Cumarsäure ($C_9H_8O_3$) entsteht, und dass diese dann durch

Aufnahme von H_2 in Hydrocumarsäure, d. h. Melilotsäure übergeht. Dafür spricht, dass der beim Auskochen des Bleisalzes ungelöst bleibende Rückstand zum grössten Theil aus cumarsaurem Blei besteht; ferner scheidet sich, wenn bei der künstlichen Darstellung der Melilotsäure die Temperatur der Flüssigkeit etwas zu hoch wird, ein Körper aus, der in Wasser und Aether unlöslich ist, und den Verf. später als Umsetzungsproduct der Cumarsäure erkannte. Auch im Steinklee findet sich Cumarsäure, mit deren genauerem Studium Verf. beschäftigt ist.

Ueber die der Aethylschwefelsäure isomere ätherschweflige Säure.

Von Dr. R. Warlitz.

(Ann. Ch. Pharm. 143, 72.)

Verf. hat die Versuche von Endemann (diese Zeitschr. N. F. 3, 100) wieder aufgenommen und gefunden, dass die mit der Aethylschwefelsäure isomere ätherschweflige Säure doch durch Einwirkung von Kalilauge auf Schwefligsäure-Aethyläther erhalten wird, wenn man nur die Einwirkung bei niedriger Temperatur vor sich gehen lässt.

Darstellung des Schwefligsäure-Aethyläthers. Endemann giebt an, dass nach Versuchen, die Ziegler auf seine Veranlassung ausgeführt habe, die Darstellung dieses Aethers aus Chlorschwefel und absolutem Alkohol am besten gelinge bei Anwendung eines bei 24° mit Chlor gesättigten Chlorschwefels. Verf. fand, dass ein solcher Chlorschwefel die ungünstigste Ausbeute liefert, und Ziegler theilte ihm mit, dass Endemann seine Angaben irrthümlich wiedergegeben habe, indem er gefunden habe, dass unter sonst gleichen Bedingungen bei Anwendung von gewöhnlichem Chlorschwefel am meisten Schwefligsaureäther erhalten wird, etwas weniger, wenn reiner Halb-Chlorschwefel, noch weniger, wenn ein bei etwa 20°, und fast gar nichts, wenn ein bei 0° mit Chlor gesättigter Chlorschwefel angewendet wird. — Verf. konnte diese Angaben Ziegler's bestätigen. Er brachte Stangenschwefel in eine tubulirte Retorte, leitete getrocknetes Chlorgas darüber und erhitzte so stark, dass der gebildete Chlorschwefel in die Vorlage destillirte. 500 Grm. dieses direct verwendbaren Destillates wurden in einer mit aufwärts gerichtetem Kühler verbundenen Retorte auf 60° erhitzt, dazu 180 Grm. absoluten Alkohols aus einem Scheidetrichter langsam zugetropft, und die Reaction durch gelindes Erhitzen und häufiges Bewegen der Flüssigkeit unterstützt. Mit dem Zusatz der letzteren Portionen des Alkohols hört die in einem gewissen Stadium der Reaction reichliche Abscheidung von Schwefel fast ganz auf, und die Flüssigkeit riecht kaum mehr nach Chlorschwefel. Sie wird noch eine Stunde lang auf etwa 60° erwärmt, dann destil-

lirt; unter 100° geht hauptsächlich Salzsäure und Chloräthyl enthaltender Alkohol über; bei 150° bräunt sich die Flüssigkeit, das nun Uebergehende ist von etwas Chlorschwefel schwach gelblich gefärbter Schwefligsäure-Aethyläther; in der Retorte bleibt Schwefel zurück. Zur Entfernung des Chlorschwefels aus den letzten Portionen des Destillats wird dasselbe mit etwas absolutem Alkohol vermischt längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, dann durch wiederholte Rectification der Schwefligsäureäther rein erhalten. Obige 500 Grm. Chlorschwefel und 280[1]) Grm. Alkohol gaben 120 Grm. reinen Schwefligsäureäther.

Zur *Darstellung des ätherschwefligsauren Kalium's* wurde zu einer abgewogenen Menge des Aethers nach und nach, so dass die Flüssigkeit immer alkalisch blieb, etwas mehr als die äquivalente Menge ganz reinen Kali's gegeben, die Mischung Anfangs in Eiswasser gekühlt, später bei gewöhnlicher Temperatur häufig geschüttelt. Nachdem nach einigen Tagen die oben aufschwimmende Schicht von Schwefligsäureäther verschwunden war, wurde die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt, im Vacuum zur Trockne gebracht, der Rückstand zunächst mit 90proc. warmem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung bei gelinder Wärme zur Trockne gebracht, und der Rückstand nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist verhältnissmässig gering, da viel schwefligsaures Kalium gebildet wird. — Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes führt zu der Formel $SO_3C_2H_5K$. Verf. hält dieses Salz für verschieden von dem isomeren äthylschwefelsauren Kalium auf Grund folgender Eigenschaften: Das Salz ist in Wasser und heissem 90proc. Alkohol leicht, in absolutem Alkohol auch bei Siedhitze ziemlich schwer löslich, und scheidet sich beim Erkalten der heissgesättigten alkoholischen Lösung in zarten weichen atlasglänzenden Schüppchen ab. Frisch bereitet ist es vollkommen geruchlos, aber nach einiger Zeit fängt es an, den Geruch nach Schwefeläthyl zu verbreiten und die wässerige Lösung enthält dann schwefelsaures Salz. Endemann's (a. a. O.) Angabe, dass das Kaliumsalz der aus Zweifach-Schwefeläthyl durch Oxydation mit Salpetersäure bereiteten Aethylschwefelsäure beim Aufbewahren nach einiger Zeit ebenfalls nach Schwefeläthyl rieche und dann auf Schwefelsäure reagire, konnte Verf. nicht bestätigen. Er hat schon vor mehreren Jahren dargestelltes äthylschwefelsaures Baryum, welches sich vollkommen klar in Wasser löste, mit kohlensaurem Kalium zersetzt und das zur Trockne gebrachte Kaliumsalz aus Alkohol umkrystallisirt. Das Salz zeigte nach monatelangem Aufbewahren weder den mindesten Geruch nach Schwefeläthyl, noch eine Schwefelsäurereaction. Verf. ist der Ansicht, Endemann habe äthylschwefelsaures Salz, welches durch Einwirkung von Kalilauge auf Schwefligsäureäther in der Wärme dargestellt war, mit dem Salz der aus Zweifach-Schwe-

---

1) Die Originalabhandlung giebt einmal 280 Grm., vorher 180 Grm. Alkohol an, wie dieser Auszug es wiedergiebt. L.

feläthyl dargestellten Säure verwechselt; ersteres konnte leicht noch ätherschwefligsaures Salz enthalten, daher der Geruch nach Schwefeläthyl und die Reaction auf Schwefelsäure. — Beim Erhitzen in einem Röhrchen zersetzt sich und verkohlt das ätherschwefligsaure Kalium viel leichter als das isomere äthylschwefelsaure Salz, unter Ausgabe eigenthümlich riechender Dämpfe von flüchtigen organischen Schwefelverbindungen, verschieden von denen, welche das äthylschwefelsaure Kalium ausgiebt. — Mit concentrirter Schwefelsäure auf eine Temperatur erhitzt, wo das äthylschwefelsaure Kalium ganz unverändert bleibt, trübt es sich unter Ausscheidung kleiner, unter dem Mikroskop deutlich erkennbarer Oeltropfen und unter Verbreitung eines widrigen Mercaptangeruchs. Jodsäurestärkepapier wird von den Dämpfen gebläut. — Innig mit Cyankalium gemischt, verbreitet das Salz beim Erhitzen den Geruch des rohen Cyanäthyls; äthylschwefelsaures Kalium giebt bei gleicher Behandlung kein Cyanäthyl. — Als versucht wurde die Lösung des ätherschwefligsauren Kaliums auf dem Wasserbad einzudampfen, roch der nach dem völligen Verdunsten im Vacuum bleibende Rückstand beim Erwärmen zwar noch nach Schwefeläthyl, aber bei weiten nicht so stark, als das von vornherein im Vacuum abgedampfte Salz. Verf. ist der Ansicht, dass beim Abdampfen entweder Sauerstoff aufgenommen werde unter Bildung von ätherschwefelsaurem Salz, oder dass das ätherschwefligsaure Kalium in das isomere äthylschwefelsaure Salz übergehe; darüber will er weitere Versuche anstellen. — Verf. bemerkt noch nebenbei, dass der Schwefligsäure-Aethyläther in Berührung mit Ammoniak sehr beständig ist. Alkoholische Ammoniaklösung wirkt, wie schon Carius fand, bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht darauf ein, erst bei 100° bildet sich schwefligsaures Ammoniak. Durch wässeriges Ammoniak wird der Aether auch nicht bei 100°, wohl aber bei 140° zerlegt; durch ätherische Ammoniakflüssigkeit wird er selbst bei 150° nicht verändert.

Ueber Oxyphenylendisulfonsäure.

Von Dr. C. Weinhold.

(Ann. Ch. Pharm. 143, 58.)

Oxyphenylendisulfonsäure nennt der Verf. eine Säure $C_6H_6S_2O_7$, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol neben Phenylschwefelsäure (S_2O_4,C_6H_5,H) entsteht. Dem Namen entspricht des Verf.'s rationelle Formel: $2HO.(C_{12}H_4O_2)''\begin{bmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{bmatrix}O_2$. Zur Darstellung wird auch krystallisirtes Phenol, das sich in einem mit Eis umgebenen Kolben befindet, wasserfreie Schwefelsäure in reichlicher Menge destillirt; die Reaction ist anfangs sehr heftig, jedoch erfolgt bei guter Abkühlung keine tiefer gehende Zersetzung des Phenols. Es entsteht

eine wachsartig erstarrte, röthliche, leicht schmelzbare Masse. Sie wird noch etwa 2 Stunden lang im Wasserbad erhitzt, dann mit viel Wasser verdünnt und mit mindestens so viel kohlensaurem Blei versetzt, dass die freie Schwefelsäure gebunden ist. Die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte saure Flüssigkeit wird hernach heiss mit kohlensaurem Blei vollkommen neutralisirt und rasch filtrirt. Das neutrale oxyphenylendisulfonsaure Blei zersetzt sich beim Erkalten der wässerigen Lösung in lösliches saures und in schwerlösliches basisches Salz; letzteres setzt sich beim Erkalten der Lösung reichlich in schuppigen Krystallen ab. Die davon getrennte saure Salzlösung giebt bei wiederholten Behandlungen mit kohlensaurem Blei noch eine zweite und dritte Portion des basischen Salzes, und in der Mutterlauge bleibt zuletzt phenylschwefelsaures Salz. — Zur Darstellung der freien Säure zerlegt man das unlösliche basische Bleisalz etwa zur Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch das saure lösliche Salz entsteht, aus dessen vom schwefelsauren Blei abfiltrirter Lösung das Blei durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt wird. Die so erhaltene Lösung der Oxyphenylendisulfonsäure ist farb- und geruchlos, schmeckt sauer und verträgt Eindampfen bei Siedhitze ohne Zersetzung. Nach mehrwöchentlichem Stehen der syrupdicken Lösung über Schwefelsäure bilden sich sternförmig gruppirte seidenglänzende, sehr zerfliessliche Krystalle, die auch in Alkohol sehr leicht löslich sind. Sie schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich über 100° unter Bildung von Schwefelsäure und Ausgabe des Geruchs von Phenol. — Die Salze sind, mit Ausnahme des basischen Bleisalzes in Wasser und gewöhnlichem Alkohol leicht löslich, krystallisiren daher schwer, ertragen meist eine hohe Temperatur, können mit überschüssiger Kalilauge in zugeschmolzenen Röhren bis 180°, ohne sich zu verändern, erhitzt werden. Durch Salpetersäure, sowie durch Jodwasserstoff werden sie unter Bildung von Schwefelsäure zersetzt. Das *Kaliumsalz* $C_6H_4S_2O_7H_2 + \frac{1}{2}H_2O_2$ krystallisirt schwierig in monoklinen Prismen, die ihr Krystallwasser erst über 100° verlieren; bei 180° gingen 1,95 Proc. Wasser weg, obige Formel verlangt 2,6 Proc. Das *Baryumsalz* $C_6H_4S_2O_7Ba + 4H_2O$ bildet glänzende monokline Säulen, die schon bei gelinder Wärme oberflächlich verwittern, aber erst über 225° alles Krystallwasser verlieren; unlöslich in absolutem Alkohol. Das neutrale Bleisalz wird durch langsames Verdunsten in nadelförmigen Krystallen erhalten, zersetzt sich leicht, besonders in wässeriger Lösung in saures Salz und das *basische Salz* $2(C_6H_4S_2O_7Pb) + PbO + 5H_2O$. Letzteres scheidet sich beim Erkalten der wässerigen Lösung des neutralen Salzes in atlasglänzenden, talkartig anzufühlenden Krystallschuppen aus, die in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich sind; es ist bei 125° wasserfrei. Das Salz bildet sowohl mit oxyphenylendisulfonsaurem Ammoniak als mit essigsaurem Blei leicht lösliche Doppelsalze; daher verschwindet der durch Fällen des neutralen oder sauren Bleisalzes mit Ammoniak entstehende Niederschlag sehr bald wieder. — Das neutrale Kupfersalz ist hellblau und sehr leicht löslich, ein basisches

Kupfersalz ist saftgrün und weniger leicht löslich. — Das Manganoxydulsalz krystallisirt gut in blassrothen, in Alkohol schwerlöslichen Prismen. — Geringe Krystallisationsfähigkeit zeigen das Natrium-, Ammoniak-, Calcium-, Magnesium-, Zink-, Cadmium-, Silber- und Quecksilbersalz.

Zu vorstehender Abhandlung bemerkt Kolbe, in dessen Laboratorium die Arbeit ausgeführt ist, dass dieselbe bereits im Juli 1866 als Dissertationsschrift eingereicht wurde, also vor der Veröffentlichung Kekulé's über die Phenol-Disulfosäure (diese Zeitschr. N. F. 2, 693); dass es ferner zur Zeit dahingestellt bleibe, ob Kekulé's Phenol-Disulfosäure mit Weinhold's Oxyphenylendisulfonsäure identisch ist; die Angaben beider Beobachter weichen in mehreren Puncten von einander ab.

Ueber Oxyäthylendisulfonsäure und eine neue Bildung der Isäthionsäure.

Von Dr. Theodor Meves.

(Ann. Ch. Pharm. 143, 196.)

Isäthionsäure. Reines entwässertes ätherschwefelsaures Baryum wurde mit dem gleichen Gewicht wasserfreier Schwefelsäure gemischt. Das Gemisch erhitzte sich bedeutend und schwärzte sich unter theilweiser Zerstörung und unter Ausgabe von schwefliger Säure: Nach Beendigung der ersten heftigen Reaction wurde auf dem Wasserbad noch so lange erhitzt, bis die überschüssige wasserfreie Schwefelsäure und die schweflige Säure entfernt waren. Die zähe schwarze Masse wurde in Wasser eingetragen, die stark saure Flüssigkeit zur Zerstörung des etwa unzersetzten ätherschwefelsauren Salzes mehrere Stunden lang gekocht, dann die dunkelbraune Lösung mit viel Wasser verdünnt und mit gepulvertem Witherit neutralisirt. Die vom schwefelsauren Baryum abfiltrirte Lösung gab nach dem Verdampfen, zuletzt im Wasserbad, bis zur Trockne ein in Alkohol ganz unlösliches Salz. Da dasselbe neben Baryum auch Calcium enthielt, so wurde mit reinem doppelt-kohlensaurem Kalium gefällt; aus der nach dem Abdampfen der filtrirten Lösung erhaltenen Salzmasse zieht heisser Alkohol isäthionsaures Kalium aus. — Verf. hält die beschriebene Darstellungsweise der Isäthionsäure für vortheilhafter als das gewöhnliche Verfahren.

Oxyäthylendisulfonsäure nennt Verf. eine Säure von der Zusammensetzung $\text{Є}_2H_6\text{S}_2\Theta_7$, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Isäthionsäure entsteht. Verf. giebt die Formeln und die Bildungsgleichung:

$$\underset{\text{Isäthionsäure}}{(C_4H_5O_2)'[S_2O_4]O.HO} + S_2O_6 = \underset{\text{Oxyäthylendisulfonsäure.}}{(C_4H_4O_2)''\begin{bmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{bmatrix}O_2.2HO}$$

Trockenes isäthionsaures Kalium wurde mit etwa der dreifachen Menge stark rauchender Schwefelsäure übergossen; es löste sich unter beträchtlicher Erwärmung; die Lösung wurde etwa noch 2 Stunden lang im Wasserbad erhitzt, wobei sich die Masse nur wenig bräunte, nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen, mit gepulvertem Witherit neutralisirt, und das eingedampfte Filtrat mit kohlensaurem Kalium zersetzt. Das Filtrat setzte nach dem Eindampfen ein in büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Salz ab, welches bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $\text{Є}_2H_4S_2\text{Θ}_7K_2$ besitzt. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich, kann ohne Veränderung auf 300° erhitzt werden; erst über 300° schwärzt es sich und verkohlt unter Zurücklassung von schwefelsaurem Kalium.

Durch Zersetzen des Kaliumsalzes mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure, Ausziehen des fast zur Trockne gebrachten Gemisches mit absolutem Alkohol und Verdunsten der mit Wasser vermischten alkoholischen Lösung wurde die freie Säure als dickflüssiges, stark saures Liquidum erhalten, welches nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Das Baryumsalz $\text{Є}_2H_4S_2\text{Θ}_7Ba$ (bei 100°) krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Das Silbersalz zersetzt und schwärzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, auch bei Lichtabschluss. — Die Oxyäthylendisulfonsäure, deren weitere Untersuchung Verf. sich vorbehält, ist mit der Aethionsäure isomer.

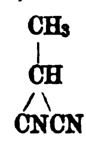
Ueber die Dicarbonsäure aus dem Aethylidenchlorür.

Von Emil Erlenmeyer in Heidelberg.

(Briefliche Mittheilung.)

Um zu entscheiden, ob die bisher bekannte Bernsteinsäure Aethylen- oder Aethylidendicarbonsäure sei, was durch die Mittheilung von H. Müller (diese Zeitschr. 1864, 148) zweifelhaft geworden war, veranlasste ich Herrn H. Mühlhäuser von Speyer einige Versuche anzustellen.

Monochloräthylchlorür wurde mit Cyankalium und Weingeist in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, um das Cyanür:



darzustellen und daraus durch Kalilauge u. s. w. die Aethylidendicarbonsäure zu gewinnen.

Die erhaltene Säure zeigte alle Eigenschaften der bisher bekannten Bernsteinsäure. Sie bot dieselben Erscheinungen beim Sub-

limiren dar, hatte den Schmelzpunct von 180°, ihr Natronsalz lieferte mit Eisenchlorid den bekannten Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd u. s. w.

Wir glaubten demnach annehmen zu sollen, dass die bisher bekannte Bernsteinsäure nicht Aethylen- sondern Aethylidendicarbonsäure sei. H. Mühlhäuser war im Begriff das Aethylenchlorür einer gleichen Behandlung zu unterwerfen, als die Mittheilung von Wichelhaus in dieser Zeitschr. N. F. 3, 247 erschien, wonach die Säure von H. Müller aus der Cyangährungsmilchsäure ganz andere Eigenschaften besitzt, wie die bisher bekannte Bernsteinsäure.

Obgleich nun zwei entgegengesetzte Auslegungen hier möglich sind, so glaube ich doch annehmen zu können, dass die Bernsteinsäure aus Bernstein: Aethylendicarbonsäure und dass die aus Aethylenchlorür sowohl wie die aus Aethylidenchlorür identisch damit ist. Wie dieselbe aus dem Aethylidenchlorür ihre Entstehung nimmt, lässt sich nicht mit Sicherheit darlegen. Nach den Versuchen von Carius (Annal. Chem. Pharm. 131, 177) zu urtheilen, ist es nicht unmöglich, dass das Aethylidenchlorür zuerst in Aethylenchlorür verwandelt wurde und dieses erst auf das Cyankalium wirkte. Für diese Annahme spricht der Umstand, dass bei der Darstellung der Cyanüre die Bildung von Chlorkalium erst bei Temperaturen über 200° (240°, 250°) erfolgte. Ob meine Vermuthung richtig, ob eine directe Umwandlung des Aethylidenchlorürs in Aethylenchlorür möglich ist, werden specielle Versuche in dieser Richtung zeigen.

Ueber die Anwendung des Zinkoxychlorides als Kitt.

Von Dr. Bernhard Tollens.

Bekanntlich hat Sorel (Jahresber. 1865, 869 s. auch Kubel Bull. Soc. chim. 3, 462) die aus Zinkoxyd und Chlorzink entstehende feste Masse empfohlen, jedoch mehr zum Abformen kleiner Gegenstände als zum Zweck der Verdichtung. Auch als Zahnkitt ist es bekanntlich gebraucht worden.

Dieser Kitt ist ein sehr empfehlenswerthes Mittel für Laboratorien, er bewirkt einen augenblicklichen vollständig gasdichten Verschluss bei sehr grosser Dauer, eine Waschflasche für Chlor ist z. B. ohne jegliche Reparatur ein Vierteljahr in Gebrauch gewesen. Um dies zu erreichen, muss man seine Bereitung und Auftragung jedoch mit einiger Sorgfalt vornehmen.

Käufliges Zinkweiss wird mit seinem halben Volum oder gleichen Gewicht feinen Sandes vermischt, in einem Mörser mit gewöhnlicher eisenhaltiger Chlorzinklauge von 1,26 spec. Gewicht zu einem gleichmässigen Brei angerieben und möglichst rasch aufgetragen; man wird das Gewicht des Zinkoxydes oder wenig mehr gebrauchen.

Nimmt man die Lauge von dieser Stärke, so hat man bei genügender Härte die Zeit, ihn auf die Gefässe zu bringen, bei grösserer Concentration geht die Erhärtung zu rasch, bei geringerer nicht genügend vor sich.

Man drückt den Kork etwas in den Hals der Apparate ein, so dass ein 2—3 Linien hoher Hohlraum um die Glasröhren entsteht, den man nach Befeuchtung mit der Chlorzinklauge genau mit Kitt ausfüllt, und diesen etwas um die Röhren erhöht. Infolge der raschen Erhärtung des Zinkoxychlorides kann man die Apparate wenige Minuten darauf gebrauchen.

Man hat bei der Entwickelung von Chlor fast gar nicht mehr von diesem Gase zu leiden, so dass z. B. ein Wechsel der Arbeiter, wie er früher erforderlich war, nicht mehr nöthig ist.

Auch zu vielen anderen Arbeiten, so zum Einkitten von Glasröhren in Hülsen, zum Verschluss von Rissen an Blechapparaten u. s. w. lässt sich diese Masse verwenden.

Der Kostenpunct stellt sich günstig, mit $1\frac{1}{2}$ Loth Zinkweiss und ebenso viel Sand und Lauge kann man eine ziemlich grosse Waschflasche verdichten.

Ueber Phenylsäure und einige Abkömmlinge derselben.

Von Dr. Glutz.

(Ann. Ch. Pharm. 143, 181.)

Zur Darstellung von Chlorphenyl C_6H_5Cl empfiehlt Verf. folgendes Verfahren: Ein Gemisch gleicher Aequiv. Phenol und fünffach Chlorphosphor wird 3 Stunden lang im Wasserbad erhitzt; es entwickeln sich Ströme von Salzsäure und das Gemisch wird flüssig. Bei der Destillation geht zwischen 215° und 250° ein Gemisch von Phenol und angenehm benzolartig riechendem Chlorphenyl über, ohne dass selbst im Anfang merkliche Mengen von Phosphoroxychlorid gebildet wurden. Aus dem Destillat wird das Phenol durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entfernt, das rückständige Chlorphenyl wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt; es geht bei 136° vollständig über; die Ausbeute ist reichlich. Phosphoroxychlorid wird nicht frei, weil dasselbe sich mit Phenol umsetzt zu Phosphorsäurephenyläther und Salzsäure.

Chlorphenylschwefelsäure. Reines Chlorphenyl, 3—4 Stunden lang mit einem Ueberschuss von englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhitzt, löst sich allmälig auf. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit viel Wasser verdünnt — wobei keine bedeutende Trübung von wieder ausgeschiedenem Chlorphenyl eintritt —

mit kohlensaurem Blei neutralisirt, aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat von Schwefelblei eingedampft, zuletzt auf dem Wasserbad. So erhält man die Säure als schwach gelben Syrup, der im Exsiccator über Schwefelsäure langsam in grossen Prismen krystallisirt, die an der Luft Wasser anziehen und sich morgenroth färben. Die Säure ist löslich in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether; schmilzt und zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung erstickender Dämpfe. Natriumamalgam führt sie in Phenylschwefelsäure ($C_6H_6SO_3$) über; zur vollständigen Ueberführung ist mehrmalige Behandlung mit überschüssigem Natriumamalgam auf dem Wasserbad nothwendig. Zur Trennung vom gebildeten Kochsalz löst man das phenylschwefelsaure Natrium zunächst in absolutem Alkohol; den letzten Rest von Kochsalz entfernt man, indem man zu dem in wenig Wasser gelösten Natriumsalz die berechnete Menge von concentrirter Schwefelsäure zusetzt, um alles Natrium in neutrales schwefelsaures Natrium überzuführen, auf dem Wasserbad eindampft und die freie Phenylschwefelsäure durch Auflösen in absolutem Alkohol von dem schwefelsauren Natrium trennt. Verf. hat das Baryumsalz der so erhaltenen Phenylschwefelsäure analysirt; dieses Salz, sowie das Blei- und Kupfersalz mit den entsprechenden Salzen einer direct aus Benzol und Schwefelsäure dargestellten Phenylschwefelsäure verglichen und sich von ihrer Identität überzeugt. — Aus Zink und Schwefelsäure entwickelter nascirender Wasserstoff verändert die Chlorphenylschwefelsäure nicht; Kochen mit concentrirter Kalilauge ebenfalls nicht. Ein Gemisch von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt sie unter Entwicklung von Kohlensäure und Chlor, aber nur in ganz concentrirter Lösung. — Das Bleisalz wird durch Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. grösstentheils in nitrochlorphenylschwefelsaures Salz verwandelt, zum Theil zerlegt in schwefelsaures Blei und Chlorphenyl, resp. Nitrochlorphenyl $C_6H_4Cl(NO_2)$, welches sich nach dem Verdünnen mit Wasser mit demselben überdestilliren lässt und im Kühlrohr krystallinisch erstarrt. Durch Salpetersäure von derselben Concentration erhielt Verf. direct aus Chlorphenyl ein Nitrochlorphenyl von den nämlichen Eigenschaften; beide schmolzen bei 75°, erstarrten bei 65—60°, waren gelblich weiss und rochen angenehm nitrobenzolartig.

Die Salze der Chlorphenylschwefelsäure sind sehr beständig, ertragen eine hohe Temperatur, sind alle in Wasser leicht löslich, die Alkalisalze auch in absolutem Alkohol in merklicher Menge. Das *Natriumsalz* $C_6H_4ClSO_3Na + H_2O$ krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in durchsichtigen schwefelähnlichen Krystallen, die schon über Schwefelsäure durch Wasserverlust weiss werden und bei 100° alles Krystallwasser verlieren. Das *Baryumsalz* $(C_6H_4ClSO_3)_2Ba + 2H_2O$ krystallisirt in perlmutterglänzenden Schüppchen, ist bei 130° wasserfrei. Das *Bleisalz* $(C_6H_4ClSO_3)_2Pb + 2H_2O$ krystallisirt beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure in blätterigen Massen, die bei 100° wasserfrei sind. Bei der

trockenen Destillation bildet sich schweflige Säure nebst geringen Mengen von Phenol und einer dem Chlorphenyl ähnlich riechenden Substanz. Das *Kupfersalz* $(C_6H_4ClSO_3)_2Cu + 5H_2O$ krystallisirt aus der gelblich-grünen, wässerigen, auf dem Wasserbad eingedampften und über Schwefelsäure gestellten Lösung in weisslich-grünen Nadeln; ist bei 140° wasserfrei. Das *Silbersalz* $C_6H_4ClSO_3Ag$ krystallisirt aus der gesättigten Lösung in grauweissen perlmutterglänzenden Schüppchen, die am Licht langsam schwarz werden.

Verf. hat ferner versucht das Chlorid der Chlorphenylschwefelsäure, resp. die Säure selbst durch Behandlung von phenyloxydschwefelsaurem Kalium mit Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid, sowie durch Behandlung der möglichst getrockneten Phenyloxydschwefelsäure (SO_4H,C_6H_5) selbst mit Phosphorsuperchlorid darzustellen, erhielt dabei aber weder die gewünschte Säure, noch irgend ein anderes gut characterisirtes kohlenstoffhaltiges Product.

Bei der Darstellung von Chlorphenyl bleibt in der Retorte ein verhältnissmässig grosser Rückstand, der hauptsächlich aus neutralem Phosphorsäure-Phenyläther besteht, wahrscheinlich gemengt mit den verschiedenen Phenyl-Phosphorsäuren. Der Rückstand ist nicht unzersetzt flüchtig, zwischen 300° und 400° geht viel Phenol über, darüber nichts mehr. Der neutrale Aether wird rein erhalten, wenn man nach Entfernung des Chlorphenyls durch Erhitzen bis auf 250° den noch lauwarmen Rückstand so lange mit verdünnter Natronlauge schüttelt als noch Natriumsalz gebildet wird, dann einige Male mit Wasser behandelt und mit Aether auszieht. Nach dem Verdunsten des Aethers krystallisirt der Phosphorsäure-Phenyläther $PO_4(C_6H_5)_3$ als zusammenhängende, aus kleinen durchsichtigen Nadeln bestehende Masse, die durch mehrmaliges Pressen zwischen Fliesspapier und Trocknen über Schwefelsäure rein erhalten wird. Der Aether ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, löst sich auch in heisser englischer Schwefelsäure und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen seideglänzenden Nadeln; er ist farb- und geruchlos, schmilzt auf dem Wasserbad. Beim Behandeln mit starken Basen tritt 1 At. Phenyl aus, und es bildet sich Diphenylphosphat. Verf. hat den Aether mit weingeistiger Barytlösung gekocht, konnte jedoch das gebildete diphenylphosphorsaure Baryum nicht in deutlichen Krystallen und nicht ganz rein erhalten; durch Zerlegen desselben mit Schwefelsäure und Digeriren der freien Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd wurde jedoch das in seideglänzenden verschlungenen Nadeln krystallisirende, lichtbeständige Silbersalz $PO_4(C_6H_5)_2Ag$ erhalten. Die Diphenylphosphorsäure löst sich leicht in Alkohol und Aether. — Wird Phosphorsäure-Phenyläther mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Gewicht Brom einige Stunden lang im Oelbad auf 180° erhitzt, so entweicht beim Oeffnen der Röhren viel Bromwasserstoff und die rückständige zähe Flüssigkeit erstarrt, nachdem sie mit alkalischem Wasser bis zur Entfärbung gewaschen ist, zu einer weisslichen Masse. Die zweimal aus Alkohol umkrystallisirte Substanz bildet rein weisse, perlmutterglänzende Schüppchen

von der Zusammensetzung $PΘ_4(C_6H_4Br)_3$. Demnach verläuft die Reaction nach der Gleichung:

$$PΘ_4(C_6H_5)_3 + 3Br_2 = PΘ_4(C_6H_4Br)_3 + 3HBr.$$

Ueber Acetylen.

Von R. Rieth.

Seit der Entdeckung des Acetylen haben sich viele Chemiker theils mit der Darstellung, theils mit der Untersuchung der Verbindungen dieses interessanten Kohlenwasserstoffs beschäftigt.

Es lässt sich nicht verkennen, dass alle bisherigen Darstellungsmethoden sowohl wenig ergiebig als auch kostspielig und zeitraubend sind. Nach unten beschriebenem Verfahren ist es mir möglich geworden, mittelst eines einfachen selbstwirkenden Apparates leicht 100 Grm. der Silberverbindung des Acetylens in 12 Stunden darzustellen.

Nach Berthelot (diese Zeitschr. N. F. 2, 159) bildet sich das Acetylen bei der partiellen Verbrennung von Aether und in der Form, wie Berthelot diese Bildung zeigt, nämlich durch Verbrennen des Dampfes einiger Tropfen Aether in einem weiten Cylinder, eignet sich dieses Experiment vortrefflich zu einem Vorlesungsversuche. Diese Entstehung bei partieller Verbrennung erinnerte mich an eine andere, oft zum Aerger der Chemiker vorkommende partielle Verbrennung. Es ist eine bekannte Sache, dass eine gewöhnliche Bunsen'sche Lampe, namentlich wenn dieselbe mit kleiner Flamme brennt, durch einen leisen Luftzug zurückschlägt und unten weiter brennt, während dem Rohre partiell verbrannte Gase, die einen penetranten, höchst widerlichen Geruch verbreiten, entströmen. Es lag die Vermuthung sehr nahe, dass diese Gase Acetylen enthielten; als ich dieselben bei einem vorläufigen Versuche mittelst eines Aspirators durch ammoniakalische Silberlösung führte, zeigten schon die ersten Blasen, an der reichen Entstehung eines voluminösen Niederschlags, dass diesen Gasen eine beträchtliche Menge Acetylen beigemengt sei. Es kam mir nun zunächst darauf an approximativ zu bestimmen, wie viel der Silberverbindung *eine* Bunsen'sche Lampe in 12 Stunden zu liefern im Stande ist.

Der Apparat, dessen ich mich bediente und seine Wirkung war wie folgt. Ueber eine Bunsen'sche Lampe, die man durch allmähliges Zudrehen der Gaszuleitung und, nach erfolgtem Zurückschlagen der Flamme, durch gänzliches Aufdrehen des Hahnes in den Zustand der grössten Acetylenbildung versetzt hatte, wurde ein Glastrichter schwebend aufgehängt. (Sollte das Zurückschlagen auf diese Weise nicht gelingen, so erreicht man dieses sicher immer, wenn man das Rohr abschraubt, die Flamme anzündet und nun das Rohr wieder aufsetzt.) Die in dem Trichter aufsteigenden Gase zieht man mittelst eines Stam-

mer'schen Tropfenaspirators (Fresenius, Zeitschrift. 2. Jahrg. 1863. S. 359) durch ammoniakalische Silberlösung. Bei meinen Versuchen hatte ich 4 Woulf'sche Flaschen aufgestellt, die das Gas succesive passiren musste; auch in der letzten Flasche entstand noch eine reichliche Abscheidung der Silberverbindung. Dieser eine Aspirator reichte bei weitem nicht aus, die Gesammtmenge Gas, welches die Lampe lieferte, aufzusaugen, wie man deutlich durch den Geruch des noch entweichenden Gases wahrnehmen konnte; ich fügte deshalb eine zweite Serie Woulf'scher Flaschen ein, der den Trichter passirende Gasstrom theilte sich dann in 2 Theile. Bei dieser Anordnung des Apparates gelang es mir 100 Grm. in 12 Stunden herzustellen, welches Quantum ich als minimal bezeichnen muss, da auch selbst jetzt noch ein nicht unerheblicher Theil des Gases verloren ging.

Die auf diese Weise dargestellte Silberverbindung hat alle Eigenschaften der von Berthelot erhaltenen; sie explodirt, namentlich wenn sie noch etwas feucht ist, beim Erhitzen auf's Heftigste, in Chlorgas gestreut, verbrennt sie mit Funkensprühen u. s. w. Die Silberverbindung, die man sonst nur als eine dunkle, fast schwarze Masse kennt, erscheint, auf diese Weise dargestellt, wegen der Raschheit, mit der man operiren kann, als eine schmutzig weisse Masse, namentlich, wenn man die Absorptionsflaschen vor der Einwirkung des Lichtes schützt. Man würde sie wahrscheinlich völlig weiss erhalten, wenn man das Gas vorher von Schwefel u. s. w. reinigte. Das Gas ist noch nicht so reich an Acetylen, dass es mit Chlor explodirt.

Es schien mir interessant zu wissen, welchem Bestandtheile des Leuchtgases entweder hauptsächlich oder allein die Acetylenbildung zuzuschreiben sei. Die einzigen Bestandtheile, die hierbei in Frage kommen, sind das Elayl- und das Methylwasserstoffgas. Führt man in eine Bunsen'sche Lampe unter obigen Verhältnissen Elaylgas, so ist das entströmende Gas so ausserordentlich reich an Acetylen, dass jede Blase in Silberlösung einen schweren Niederschlag verursacht. Ein Parallelversuch mit Methylwasserstoff ergab auch von der Verbindung, wenn auch bedeutend weniger; jedoch hatte ich Grund zu vermuthen, dass dem Gase noch höhere Verbindungen beigemengt waren, trotzdem dasselbe *dreimal* einen mit Brom gefüllten Absorptionsapparat passirt hatte.

Stürzt man über eine, wie vorhin präparirte Lampe einen Glaskolben von 200—300 Cc. Capacität und lässt kurze Zeit das Gas sich ansammeln und gibt nun so viel einer möglichst concentrirten Kupferchlorürlösung zu, dass die Wandung des Kolbens eben befeuchtet wird, so beschlägt sich die Wandung augenblicklich mit einer so dicken braunen Haut der Kupferverbindung, dass derselbe vollkommen undurchsichtig erscheint. Dieses Experiment eignet sich in dieser Form ganz ausgezeichnet zu einem Vorlesungsversuch.

Bonn, den 15. August 1867.

Ueber toluolschweflige Säure.

Von Robert Otto.

(Zweite Mittheilung.)

Ich theile im Folgenden einige weitere Ergebnisse meiner gemeinschaftlich mit v. Gruber angestellten Untersuchung über toluolschweflige Säure mit[1]).

Verhalten gegen Phosphorsuperchlorid. Gleiche Molecüle toluolschwefligsaures Natrium und Phosphorsuperchlorid wirken sehr heftig auf einander ein; wird das flüssige Reactionsproduct zur Entfernung von Salzen u. s. w. in Wasser gegossen, so erstarrt es sehr bald krystallinisch; aus dem rohen Chlorür erhält man durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether bei 68—69° schmelzendes Sulfotoluolchlorür. Ausserdem entsteht bei der Reaction ein ölförmiges Product, aber in so geringer Menge, dass eine genauere Untersuchung desselben nicht möglich war. Bei Einwirkung von PCl_5 auf benzolschweflige Säure entstand, wie früher (diese Zeitschrift N. F. 2, 599) gezeigt wurde, ein nicht krystallisirendes Nebenproduct[2]).

Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff. Mit Zink und Schwefelsäure in Berührung wird die toluolschweflige Säure entsprechend der benzolschwefligen Säure mit Leichtigkeit in Metabenzylsulfhydrat nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7SO \\ H \end{matrix}\right\}O + 4H = 2H_2O + \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\}S$$ [3])

übergeführt. Es ist identisch mit dem von Märker (diese Zeitschr. N. F. 1, 225 und Ann. Chem. Pharm. 136, 75) durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Sulfotoluolchlorür dargestellten und von diesem ausführlich beschrie- benen Sulfür, gab wie dieses in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat einen gelben, mit Silbernitrat einen zeisiggrünen Niederschlag, löste sich in warmer concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe und schmolz bei 42—43°.

Natriumamalgam in alkalischer Lösung wirkt auf die toluolschweflige Säure *nicht* ein, dieselbe wurde, nachdem sie mehrere Tage mit einem grossen Ueberschusse von Amalgam in der Wärme in Berührung gewesen war, durch Salzsäure unverändert wieder abgeschieden.

Verhalten beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren. Erhitzt man toluolschweflige Säure mit Wasser im zuge-

1) Vergl. diese Zeitschr. N. F. 2, 655. Diese Untersuchung ist auch als Inaug. Dissertation unter dem Titel: Ueber toluolschweflige Säure und ihre Zersetzungsproducte von O. v. Gruber erschienen.

2) Bei der Einwirkung von PCl_5 auf sulfotoluolsaures Natrium zur Darstellung von Sulfotoluolchlorür entsteht ebenfalls, in nicht unbedeutenden Mengen, ein ölförmiges Nebenproduct. Die Ermittelung der Natur dieser Verbindung lag nicht im Bereiche unserer Arbeit.

3) C = 12; O = 16; S = 32.

schmolzenen Röhren auf 120—130° 2—3 Stunden, so zerfällt sie in Toluolschwefelsäure und einem Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}S_2O_2$ nach Gleichung:

$$3C_7H_8SO_2 = C_{14}H_{14}S_2O_2 + C_7H_8SO_3 + H_2O.$$

Der Körper $C_{14}H_{14}S_2O_2$ ist mit dem von Märker (diese Zeitschr. N. F. 1, 225 und Ann. Chem Pharm. 136, 75) zuerst erhaltenen, von ihm Oxybenzylbisulfür genannten Körper identisch. Er ist im Wasser unlöslich, unlöslich in Alkalien, löslich in Aether und heissem Weingeist und krystallisirt in farblosen, geruchlosen, rhombischen Tafeln von starkem Glasglanze, die bei 74° schmelzen. Beim Erhitzen in Wasser schmelzen sie zu einem farblosen Oele. Sublimat bringt in der alkoholischen Lösung keinen Niederschlag hervor, durch Zink und Schwefelsäure werden sie in Metabenzylsulfhydrat, durch starke Salpetersäure in Nitrosulfotoluolsäure umgewandelt.

Wir haben früher (diese Zeitschr. N. F. 3, 262) in einer vorläufigen Mittheilung „über das Verhalten der toluol- und benzolschweflichen Säure beim Erhitzen mit Wasser" angegeben, dass sich dabei die toluolschweflige Säure nach folgender Gleichung zersetze:

$$2C_7H_8SO_2 = C_7H_8SO_3 + C_7H_8SO,$$

also in Toluolschwefelsäure und einen Körper C_7H_8SO, welcher 1 At. O weniger, als die toluolschweflige Säure enthält. Genauere Versuche haben gezeigt, dass dem nicht so sei, dass der Körper, welcher neben der Toluolschwefelsäure entsteht, das Märker'sche Oxybenzylbisulfür ist, welches nur durch ein Minus eines At. H sich von jener Verbindung unterscheidet.

$$(2C_7H_8SO - 2H = C_{14}H_{14}S_2O_2).$$

Wurde die toluolschweflige Säure im zugeschmolzenen Rohre auf beiläufig 160° erhitzt, so entstand ausser Toluolschwefelsäure und Oxybenzylbisulfür wahrscheinlich in Folge secundärer Processe SO_2 und Toluol in kleinen Mengen.

Die benzolschweflige Säure verhält sich beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren wie die toluolschweflige Säure. Sie zerfällt in Benzolschwefelsäure und einen Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}S_2O_2$.

Sulfotoluolchlorür gab beim Erhitzen beiläufig auf 140—160° nur Salzsäure und Sulfotoluolsäure.

Einwirkung von Brom auf Oxybenzylbisulfür. Durch Einwirkung von Brom auf das Sulfür (das Brom wurde so lange zu dem unter Wasser befindlichen Sulfür getröpfelt, bis das Wasser von freiem Brom gelb gefärbt blieb) wurde ein Substitutionsproduct $C_{14}H_{13}BrS_2O_2$ erhalten, welches in Wasser unlöslich war, sich leicht in heissem Aether und Benzol, sowie in Alkohol — in diesem nicht unzersetzt — löste und in kleinen rhombischen Tafeln krystallisirte. In Kalilauge löste es sich bis auf eine kleine Menge auf; die Lösung enthielt Bromkalium und wahrscheinlich toluolschwefligsaures Kalium. Durch Ein-

wirkung von wässrigem Ammoniak entstand Bromammonium und ein Amid, welches *nach wiederholtem Umkrystallisiren* aus heissem Wasser bei 140° schmolz und mit Sulfotoluolamid identisch war. Wir vermuthen, dass sich dieses nicht direct bildet, sondern dass zunächst nach Gleichung

$$C_{14}H_{13}BrS_2O_2 + 3NH_3 = 2 \left.\begin{matrix} C_7H_7SO \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + NH_4Br$$

das *Amid der toluolschwefligen Säure* entsteht und dass dieses, wie die freie Säure, durch allmälige O-Aufnahme beim Umkrystallisiren in das Amid der Toluolschwefelsäure übergeht, wofür auch spricht, dass das *einmal* umkrystallisirte Amid bei 123° schmolz und der Schmelzpunct nach und nach bis auf 140° stieg, und dass es ferner mit Zink und Schwefelsäure Metabenzylsulfhydrat gab, was reines Sulfotoluolamid nicht thut.

Auch eine ätherische Lösung des Sulfürs nimmt Brom auf; durch Umkrystallisiren des beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibenden Oeles, aus absolutem Alkohol wurde ein *bromfreies* Product erhalten, welches in 4seitigen Nadeln krystallisirte und 59,1 Proc. C und 8,0 Proc. H. enthielt.

Einwirkung von Phosphorchlorid auf Oxybenzylbisulfür. Durch Einwirkung von 2 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. Sulfür wurde ein eigenthümlich, zugleich nach Sulfotoluolchlorür und Fischen riechendes festes Chlorür erhalten, welches nicht analysirt wurde und durch Kalilauge in Chlorkalium, toluolschwefligsaures Kalium und einem bei 41—42° schmelzenden, aus Alkohol in Blättchen krystallisirenden, mit dem von Märker (a. a. O.) zuerst dargestellten Metabenzylbisulfür höchst wahrscheinlich identischen Körper zerfiel.

Verhalten der toluolschwefligen Säure beim Erhitzen mit Kaliumhydrat. Kekulé, Würtz, Dusart haben bekanntlich ziemlich gleichzeitig neuerdings nachgewiesen, dass das sulfobenzolsaure Kalium und seine Homologen bei der Destillation mit Kaliumhydrat in Phenol und die Homologen desselben und schwefligsaures Salz nach Gleichung

$$C_6H_5KaSO_3 + KaHO = C_6H_6O + SKa_2O_3$$

zerfallen; in analoger Weise liefert toluolschweflige Säure beim Erhitzen mit Kaliumhydrat (etwas mehr, als dem gleichen Mol.) auf 250—300° glatt, ohne Nebenproducte, schwefligsaures Salz und Toluol.

$$C_7H_7KaSO_2 + KaHO = SKa_2O_3 + C_7H_8.$$

Einwirkung von rauchender Salpetersäure und salpetriger Säure auf toluolschweflige Säure. Toluolschweflige Säure löst sich unter heftiger Reaction in rauchender Salpetersäure auf. Durch Wasser wird eine Verbindung $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$, die man als Diazotrisulfotoluolhydrür bezeichnen kann, gefällt. Sie ist in Wasser unlöslich, in Weingeist, selbst kochendem, wenig löslich, löst sich in heissem Benzol und krystallisirt daraus in bei 190° schmelzenden regelmässigen, rhom-

bischen Tafeln von starkem Glasglanz. Eine analoge Verbindung hat der Eine von uns aus benzolschwefliger Säure (diese Zeitschr. N. F. 2, 599) erhalten. Ausserdem entsteht bei der Reaction Nitrosulfotoluolsäure [1]) nach Gleichung:

$$5(C_7H_8SO_2) + 4NO_2 = C_{21}H_{22}N_2S_3O_6 + 2(C_7H_7(NO_2)SO_3) + 2H_2O.$$

Die Azoverbindung kann ferner durch *anhaltende* Einwirkung von N_2O_3 (aus arseniger Säure und Salpetersäure dargestellt) auf eine erwärmte Lösung von toluolschwefliger Säure in Wasser oder Alkohol neben Nitrosulfotoluolsäure erhalten werden. Diese Methode giebt eine bessere Ausbeute. Die Bildung der Azoverbindung lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:

$$4(C_7H_8SO_2)+2N_2O_3=C_{21}H_{22}N_2S_3O_6+C_7H_7(NO_2)SO_3+NHO_2+H_2O.$$

Auf eine ätherische Lösung von toluolschwefliger Säure wirkt N_2O_3 anscheinend anders ein.

Lässt man N_2O_3 auf eine durch Eis abgekühlte wässrige oder alkoholische Lösung von toluolschwefliger Säure einwirken und unterbricht den Process, sobald in der Flüssigkeit Krystallausscheidung stattfindet, so hat man in diesen Krystallen eine andere stickstoffhaltige Verbindung gewonnen, welche sich von der Azoverbindung durch ihren niedrigeren Schmelzpunct und die Löslichkeit in heissem Alkohol unterscheidet. Sie ist das erste Product, welches sich bei Einwirkung von N_2O_3 aus toluolschwefliger Säure bildet und aus ihm entsteht durch fortgesetzte Einwirkung die Azoverbindung. Eine bestimmte Formel für dieses Product aufzustellen, wagen wir noch nicht, da die Analysen von bei verschiedenen Bereitungen erhaltenen Producten unter sich differiren. C = 46 — 50 Proc., H = 5—6 Proc., S = 17,6—18 Proc., N = 6—7 Proc. Schmelzpunct 102—127°. Dieselbe Verbindung scheint auch als krystallinischer Niederschlag beim Zutröpfeln von gewöhnlicher Salpetersäure zu einer Auflösung von toluolschwefliger Säure in Wasser zu entstehen. Beim Kochen derselben mit Baryumhydrat entsteht ein in schönen kugeligen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz.

Nitrosulfotoluolchlorür. Durch Einwirkung von gleichen Molecülen PCl_5 und trocknen nitrosulfotoluolsauren Natrium dargestellt, ist ein gelbliches, nach Sulfotoluolchlorür riechendes, in Wasser nicht, in Aether und Alkohol leicht lösliches Oel, welches bei Einwirkung von Alkalien wieder in Nitrosulfotoluolsäure übergeht.

Nitrosulfotoluolamid durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf das Chlorür erhalten. Schöne, farblose, glasglänzende, 4seitige rhombische Nadeln, mit einem Stich ins gelbliche versehen; leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Schmelzpunct 128°.

---

1) Das von uns dargestellte nitrosulfotoluolsaure Baryum besass die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}(NO_2)_2BaS_2O_6 + 2H_2O$. Denselben Wassergehalt fand Märker (a. a. O.). Jaworsky fand $3H_2O$ (d. Zeitschr. N. F. 1, 222).

Nitrotoluolschweflige Säure. Wie die toluolschweflige Säure durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Lösung des Nitrosulfotoluolchlorürs in reinem Aether erhalten. Das Natriumsalz derselben, in Wasser und heissem Weingeist leicht löslich, bildet kleine farblose, federfahnenförmig gestreifte Nadeln. Zusammensetzung: $2(C_7H_7(NO_2)NaSO_2) + H_2O$.

In rauchender Schwefelsäure löst sich die toluolschweflige Säure auf, die Flüssigkeit wird dabei roth, blau, dann violett. Beim Verdünnen mit Wasser wird sie wieder farblos, es scheidet sich ein gelbliches Harz ab; die schwefelsaure Lösung enthält eine organische Säure. Mit dem Studium dieser Reaction, sowie den oben erwähnten stickstoffhaltigem Producte sind wir beschäftigt; ebenso mit Versuchen, aus der toluolschwefligen Säure in derselben Weise, wie aus der schwefligen Säure, durch Einwirkung von Mangansuperoxyd eine der Unterschwefelsäure entsprechende organische Säure darzustellen.

Ueber die Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen durch chromsaures Kupfer.

Von Robert Otto.

Wir haben die für diese Arbeit nöthigen Schwefelbestimmungen, wo es anging, mit chromsaurem Kupfer ausgeführt.

Das chromsaure Kupfer wurde durch Fällung von reinem salpetersauren Kupfer mit reinem sauren chromsauren Kalium dargestellt und durch 2—3 maliges Auswaschen von der grössten Menge des salpetersauren Kaliums befreit. Bei längerem Auswaschen wird das Salz durch Austritt von Chromsäure stets basischer. Die Ausführung der Analyse in einem böhmischen Rohre wie gewöhnlich. Zu beachten ist:

1. dass der vorderste Theil der Röhre nicht zu stark erhitzt wird, damit das schwefelsaure Kupfer keine SO_3 verliert;

2. dass man recht langsam verbrennt, die organische Substanz mit keiner zu kleinen Menge chromsauren Kupfers mengt, die Verbrennung in einem recht geräumigen Rohre vornimmt und einen weiten Gang frei lässt, damit, weil die Verbrennung ziemlich lebhaft vor sich geht, kein Substanzverlust durch Herausschleudern stattfindet.

Nach der Verbrennung wird der Röhreninhalt, ein Gemenge von Kupferoxyd, Chromoxyd, chromsauren und schwefelsauren Kupfers mit Salzsäure übergossen und mit Alkohol vermengt, zur Ueberführung der Chromsäure in Chromoxyd erwärmt, wenn die Flüssigkeit rein grün geworden, filtrirt und heiss mit Chlorbaryum gefällt.

Die Methode scheint uns folgende Vortheile zu gewähren:

1. Bei dem grossen Gehalt des chromsauren Kupfers an wirksamen O findet schon bei Anwendung einer geringen Menge desselben eine raschere und vollständigere Oxydation der organischen Substanz statt als durch Soda und Salpeter.

2. Die Glasröhren werden bei der Methode nicht angegriffen. Man umgeht das zeitraubende Eindampfen des in Salzsäure gelösten Röhreninhaltes, welches bei Anwendung von Soda in Salpeter zur Entfernung der Kieselsäure unumgänglich nöthig ist.

3. Da in dem chromsauren Kupfer höchstens Spuren von Salpeter enthaltensind, so fällt das schwefelsaure Baryum frei von salpetersaurem Baryum aus.

Die ganze Bestimmung ist in 3—4 Stunden bei zweckmässigem Arbeiten zu Ende zu führen. Vor der sonst ausgezeichneten Carius'schen Methode hat sie, wie uns scheint, den Vortheil, dass sie leichter, auch von Ungeübteren und sicherer zu handhaben ist, und deshalb dann angewandt zu werden verdient, wenn nur geringe Mengen Material zur Verfügung stehen.

Greifswald, 20. August 1867.

Verflüchtigt sich Eisenchlorid beim Kochen und Eindampfen seiner Lösung? Von R. Fresenius. — Zur Beantwortung dieser Frage, die oft zu der Befürchtung Veranlassung gegeben hat, es mögte bei Eisenerz-Analysen ein Verlust eintreten, stellte der Verf. directe Versuche an. Er beobachtete, dass eine stark mit Salzsäure versetzte Lösung von Eisenchlorid kein Eisen abgiebt, wenn man sie so weit als möglich auf einem Wasserbade eindampft. Ein Verlust von Eisen ist auch nicht zu fürchten, wenn man Eisenchlorid bei Gegenwart von viel Chloralkalien zur Trockne zu dampfen hat. Endlich wird auch kein Eisenchlorid verflüchtigt, wenn man eine Eisenchloridlösung bis zum wallenden Kochen erhitzt.
(Z. analyt. Chem. 6, 93.)

Quantitative Bestimmung des Bleis durch Fällung der Bleisalze mit Zink. Von F. Stolba. — Die bei der Bestimmung von anderen Metallen übliche Methode der Reduction durch Zink hat der Verf. auch auf Bleisalze angewandt. In schwach salzsaurer Lösung lässt er Zink auf die Bleiverbindung wirken, die ganze Operation nimmt er in einer Platinschale auf dem Wasserbad vor. Man erkennt die vollständige Abscheidung des Metalles an dem Blankbleiben des Zinkstückes, nachdem der graue Bleiüberzug von demselben abgeschoben ist. Ein Tropfen der über dem Blei stehenden Flüssigkeit darf dann auf einem mit Schwefelwasserstoffwasser getränktem Papier keinen braunen Fleck hervorbringen. Das Auswaschen des Bleies nimmt man nachher mit Brunnenwasser vor, in destillirtem Wasser löst sich Blei auf. Aus dem Brunnenwasser entfernt man vorher die Kohlensäure durch Neutralisation mit Schwefelsäure. Den ausgewaschenen Bleischwamm trocknet der Verf. in der Platinschale, den aus dem Wasser stammenden Rückstand glaubt er vernachlässigen zu können. Bei dem Trocknen bildet sich etwas Bleioxyd, um dessen Menge zu bestimmen wird der bei 150 – 200° getrocknete und gewogene Inhalt der Platinschale mit destillirtem Wasser übergossen und zu diesem Wasser 2—4 Cc. Normalsalpetersäure gesetzt. Die kalte verdünnte Säure löst nun das Oxyd, durch Zurücktitriren der noch freien Salpetersäure kann man die Menge des Bleioxyds berechnen und so den Bleigehalt bestimmen. Die angeführten Beleganalysen zeigen gute Resultate. (J. pr. Chem. 101, 150.)

Bestimmung des Wassergehaltes krystallisirter Kieselfluorverbindungen. Von F. Stolba. — Mindestens doppelt so viel gebrannte Magnesia, als zur Zersetzung der Kieselfluorverbindung nothwendig ist, wird

in einem Platintiegel geglüht und gewogen Durch Zufliessenlassen von Wasser an der Wand des Tiegels befeuchtet man die Masse, bis sie einen Brei bildet, fügt dann die gewogene Menge der Fluorsiliciumverbindung hinzu, trocknet die Masse und glüht wieder. Die Gewichtszunahme des Tiegels giebt den Gehalt der Substanz an wasserfreier Kieselfluorverbindung an, daraus kann man den Wassergehalt berechnen. Werden die in der Kieselfluorverbindung enthaltenen Metalle durch das Glühen in eine andere Oxydationsstufe übergeführt, so muss in der geglühten Masse dieses Oxyd besonders bestimmt werden. (J. pr. Chem. 101, 157.)

Ueber die durch die flüssigen Kohlenwasserstoffe und anderen kohlenwasserstoffreichen Materien bewirkte Beschleunigung der Oxydation des wasserfreien Weingeistes und der damit verknüpften Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Von C. F. Schönbein. — Der Verf. hat früher (vergl. d. Zeitschr. N. F. 2, 658) angegeben, dass der wasserfreie Weingeist mit beleuchtetem Sauerstoffgas Wasserstoffsuperoxyd bilde und zugleich die Beobachtung mitgetheilt, dass Kohlenwasserstoff den Sauerstoff so aufnehme, dass ein Theil des verschluckten Gases oxydirende Wirkungen hervorbringe, ein anderer Theil aber in beweglichem Zustande verbleibe. Er versuchte nun, ob diese Wirkung der Kohlenwasserstoffe auf Sauerstoff nicht eine Beschleunigung der Oxydation des Weingeistes hervorbringe. In der That konnte er, als er ein Gemisch von 75 Grm. wasserfreien Weingeistes und 25 Grm. Terpentinöl in einer grossen Flasche mit Luft schüttelte und das Sonnenlicht kräftig darauf wirken liess, sehr bald Wasserstoffsuperoxyd in der Flüssigkeit nachweisen und zwar schon nach einigen Tagen so deutlich, wie es bei Anwendung von reinem Weingeist erst nach Monaten möglich war. Allein die Uebertragung des Sauerstoffs durch das Terpentinöl bewirkte nun, wie directe Versuche dem Verf. zeigten, nicht diese starke Beschleunigung der Oxydation, er nimmt vielmehr an, dass der durch das Terpentinöl polarisirte, das heisst in +O und - O gespaltene Sauerstoff der Luft, sich theilt zwischen dem vorhandenen Camphen und dem Weingeist. Es bilden sich dadurch Harze und Säuren auf der einen Seite, auf der anderen Seite aber ein Camphenantozonid und Wasserstoffsuperoxyd. In einigen Beispielen zeigt der Verf. dass auch sonst öfter der chemisch erregte Sauerstoff sich zwischen der erregenden Materie und einer ihr beigegebenen Substanz theilt. Auch Petroleum und Resina alba bewirken dieselbe Beschleunigung in der Oxydation des Weingeistes, wie Terpentinöl. — Der Verf. glaubt, dass noch viele ähnliche Fälle zu beobachten sind, wo die Anwesenheit eines Körpers, der begierig Sauerstoff aufnimmt, auf die Oxydation einer anderen damit in Berührung stehenden Substanz beschleunigend einwirkt und hofft damit der Erklärung der langsamen Oxydation organischer Körper näher zu kommen. (J. pr. Chem. 100, 469.)

Neue Untersuchungen über das Glycogen. Von Bizio. — Bei der Fortsetzung seiner früheren Versuche (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 222) hat der Verf. sich überzeugt, dass die in den Mollusken aufgefundene Amyloïdsubstanz wirkliches Glycogen ist. Lässt man das Glycogen nach der Fällung durch Alkohol an freier Luft trocknen, so dass es sich mit der Luftfeuchtigkeit sättigen kann, so ballt es sich immer zu einer durchsichtigen gummiartigen Masse zusammen. In pulverigem Zustande, wie man es meistens beobachtet hat, erhält man es nur durch rasches Trocknen. Mit Eiweiss und Caseïn in Berührung geht es nur langsam in Milchsäuregährung über und mehrere Tage vergehen, bevor es die geringste Spur von saurer Reaction zeigt, wiewohl sich eine Substanz bildet, welche die alkalische Kupferlösung reducirt und mit Bierhefe gährt. Die Zusammensetzung der bei 100° oder im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Substanz entsprach der Formel $\text{G}_6\text{H}_{10}\Theta_5$, welche aber wahrscheinlich verdoppelt werden muss, denn die Analyse des bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcal-

cium getrockneten Glycogens führte zu der Formel $C_{10}H_{22}O_{11}$. Mit dreibasisch-essigsaurem Blei giebt das Glycogen einen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}PbO_{10}$. (Compt. rend. 65, 175.)

Ueber einen neuen Magnesia-Cement. Von Sorel. — Dieser Cement wird durch Einrühren von Magnesia in eine mehr oder weniger concentrirte Lösung von Chlormagnesium bereitet. Er ist um so härter je concentrirter die Lösung ist; in den meisten Fällen ist eine Lösung von 20—30° Baumé am geeignetsten. Der Magnesia-Cement ist weisser und härter als alle anderen Cemente, er lässt sich formen wie Gyps und, wenn man geeignete Substanzen hinzusetzt, erhält man Gegenstände, die die Härte und die Farbe des Marmors haben, er besitzt ein sehr grosses Bindevermögen. Ein Theil des Cementes kann mehr als 20 Theile Sand, Kalkstein oder andere inactive Stoffe zu harten Blöcken vereinigen, während Kalk und die gewöhnlichen Cemente nicht mehr als ihr 2—3faches Gewicht fremder Substanzen zu binden vermögen. (Compt. rend. 65, 102.)

Ueber die Salze der Phenyloxydschwefelsäure. Von Emil Menzner. — Zur Darstellung der Säure wurde ein Gemisch gleicher Aequivalente Phenol und Schwefelsäurehydrat im Wasserbad erhitzt, nach 24 stündigem Stehen mit viel Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Blei neutralisirt, das Filtrat vom schwefelsaurem Blei mit Schwefelwasserstoff behandelt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung der Phenyloxydschwefelsäure erst in der Wärme, dann im Exsiccator über Schwefelsäure concentrirt. Die Säure bleibt als röthliche, stark sauer reagirende, leicht zerfliessliche krystallinische Masse. Die durch Neutralisation der Säure mit den entsprechenden Metalloxyden oder Carbonaten erhaltenen Salze sind durchweg in Wasser löslich, grösstentheils gut krystallisirend, und enthalten mit Ausnahme des Ammoniaksalzes sämmtlich Krystallwasser, welches die meisten durch Erhitzen bis auf 140° verlieren; das Blei- und Kupfersalz lassen sich nicht ohne Zersetzung vom Krystallwasser befreien.

Kaliumsalz $SO_4C_6H_5K + \frac{1}{2}H_2O$. Weisse glänzende Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich.

Natriumsalz $SO_4C_6H_5.Na + 2H_2O$. Farblose rhombische Säulen, auch in Alkohol leicht löslich.

Ammoniaksalz $SO_4.C_6H_5.NH_4$. Weisse glänzende Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, bei 140° unveränderlich.

Baryumsalz $(SO_4.C_6H_5)_2Ba + 3H_2O$. Sehr kleine, zusammengehäufte Nadeln, in Wasser weniger löslich als die vorhergehenden, unlöslich in absolutem, schwer löslich in kochendem 80procentigen Alkohol. Verliert sein Krystallwasser vollständig bei 150°.

Calciumsalz $(SO_4.C_6H_5)_2Ca + 6H_2O$. Kleine durchsichtige Blättchen, in Wasser und heissem Alkohol ziemlich schwer löslich; verliert sein Krystallwasser bei 140° nur schwierig.

Magnesiumsalz $(SO_4C_6H_5)_2Mg + 7H_2O$. Leicht in Wasser und Alkohol lösliche rhombische Prismen.

Mangansalz $(SO_4C_6H_5)_2Mn + 7H_2O$. Schwach rothe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen.

Zinksalz $SO_4.C_6H_5)_2Zn + 7H_2O$. In Wasser und Alkohol lösliche rhombische Prismen.

Bleisalz $(SO_4C_6H_5)_2Pb + 5H_2O$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche seideglänzende Nadeln. Verliert bei 130° nur 3 Mol. Wasser und zersetzt sich über 130°.

Kupfersalz $(SO_4.C_6H_5)_2Cu + 6H_2O$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche grüne rhombische Prismen. Verliert bei 135° nur 5 Mol. Wasser, und wird über dieser Temperatur zersetzt.

Die Beständigkeit der Phenylschwefelsäure, welche durch anhaltendes Sieden der wässerigen Lösung nicht verändert wird, sowie die Beständig-

keit ihrer Salze, unterstützt die Vermuthung, die Säure möge anders constituirt sein als die normalen Aetherschwefelsäuren, d. h. diejenigen, welche die normalen Alkohole erzeugen. (Ann. Ch. Pharm. 143, 175.)

Untersuchung einger Salze der Cyanessigsäure. Von Dr. Theod. Meves. — Zur Darstellung der Cyanessigsäure wurden 250 Grm. Monochloressigäther mit einer Lösung von 300 Grm. Cyankalium in 1200 Grm. Wasser am aufwärts gerichteten Kühler im Oelbad so lange erhitzt, bis der Geruch nach Blausäure verschwunden war, sodann der etwa noch unzersetzte Aether abdestillirt. Die dunkelbraune Flüssigkeit wird genau neutralisirt, im Wasserbad etwa bis zur Hälfte eingedampft, von dem ausgeschiedenen schwarzen Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat wieder bis zur Hälfte eingedampft, nach dem Erkalten mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether extrahirt, so lange dieser noch etwas aufnimmt. Die nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende rohe Säure wird in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Blei versetzt, um etwa gebildete Malonsäure zu entfernen, filtrirt, und das vom Blei durch Schwefelwasserstoff befreite Filtrat zuerst im Wasserbad, schliesslich im Vacuum verdampft. Man erhält krystallisirte, nur noch vereinzelt gefärbte Cyanessigsäure. — Die Salze, entweder durch Sättigen der Säure mit den Oxyden oder Carbonaten oder durch doppelte Umsetzung erhalten, sind in Wasser leicht löslich mit Ausnahme des Silber- und Quecksilbersalzes.

Kaliumsalz $\Theta_2H_2(\Theta N)\Theta_2K$ (bei 100° getrocknet); zerfliesslich, konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Baryumsalz $(\Theta_2H_2(\Theta N)\Theta_2)_2Ba$ (bei 100°); ist ebenfalls nicht gut krystallisirt zu erhalten.

Zinksalz $(\Theta_2H_2(\Theta N)\Theta_2)_2Zn + 2H_2\Theta$ krystallisirt nach längerem Stehen über Schwefelsäure in undeutlichen Krystallen, die bei 100° wasserfrei sind.

Kupfersalz $(\Theta_2H_2(\Theta N)\Theta_2)_2\Theta u$ ist am wenigsten leicht löslich, krystallisirt in kleinen grünen Nadeln, die bei 100° nicht an Gewicht abnehmen.

Silbersalz $\Theta_2H_2(\Theta N)\Theta_2Ag$, schwefelgelber Niederschlag, der sich schon beim geringsten Erwärmen zersetzt.

Basisches *Quecksilbersalz* $(\Theta_2H_2(\Theta N)\Theta_2)_2Hg + 2Hg\Theta$ fällt aus einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure durch neutrales salpetersaures Quecksilber als weisses Pulver, an dem unter dem Mikroskop nichts Krystallinisches zu erkennen ist.

Bleisalz $(\Theta_2H_2(\Theta N)\Theta_2)_2Pb + H_2\Theta$ schiesst nach längerem Stehen über Schwefelsäure in spiessigen Krystallen an, die bei 100° krystallwasserfrei sind. (Ann. Ch. Pharm. 143, 201.)

Notiz über einige Goldverbindungen. Von Dr. L. Darmstädter. — Verf. hat bei der Analyse einiger Golddoppelchloride Resultate erhalten, welche mit denen von Johnston (N. Edinb. Journ. of Science N. S. 3, 131 u. 288 ff.) erhaltenen nicht übereinstimmen.

Kaliumgoldchlorid $KCl,AuCl_3 + 2H_2\Theta$. Dünne sechsseitige Tafeln oder rhombische Krystalle von der Combination $\infty P . \infty \breve{P} \infty . oP$. ($\infty P : \infty P$ in brachydiagonalem Durchschnitt = 98° 20′; $\infty P : \infty \breve{P} \infty$ = 131° 5′; $\infty \breve{P} \infty : oP$ = 90° 0′; sämmtlich beobachtete Winkel). Das Salz verliert sein Krystallwasser bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium und Schwefelsäure.

Ammoniumgoldchlorid $NH_4Cl,AuCl_3 + 3H_2\Theta$ bildet Krystalle von der Form des obigen Salzes, jedoch mit ganz verschiedenen Winkeln ($\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Durchschnitt = 126° 18′; $\infty P : \infty \breve{P} \infty$ = 116° 34′; $\infty \breve{P} \infty : oP$ = 90° 0′; die Winkel ebenfalls beobachtet.)

Johnston erwähnt eine Mittheilung Dr. Forchhammer's, wonach dieser ein Chlorgoldammonium von der vom Verf. gefundenen Zusammensetzung erhalten hat. Das von Johnston beschriebene Salz $NH_4Cl,AuCl_3 + H_2\Theta$ konnte Verf. nicht erhalten. (Ann. Ch. Pharm. 5, Supplem. 127.)

Ueber Bichlorsulfobenzid.

Von R. Otto.

Nach den Angaben Gerike's ist es mir nicht gelungen Bichlorsulfobenzid darzustellen. Durch Chlor im zerstreuten Lichte wird das Sulfobenzid in Chlorbenzol und Sulfobenzolchlorür, in ähnlicher Weise durch Phosphorchlorid gespalten:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\} + 2Cl = \left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$$ [1]

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\} + PCl_5 = \left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\} + PCl_3$$

Chlor im Sonnenlichte wirkte noch energischer ein, es trat SO_2Cl_2 auf und bildeten sich Producte, die als Abkömmlinge der bleibenden Kohlenwasserstoffreste, gebildet unter dem Einflusse des addirend und substituirend wirkenden Chlors, gedeutet werden können[2]. Leicht erhält man das Bichlorsulfobenzid, wenn man unter Abkühlung auf Monochlorbenzol (Siedepunkt 135—140°) Schwefelsäureanhydrid einwirken lässt, das Reactionsproduct in Wasser giesst und das dabei sich abscheidende Chlorsubstitut durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Schwefelsäure und der zugleich entstandenen Sulfochlorbenzolsäure befreit:

$$3\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\} + 2SO_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Bichlorsulfobenzid.}} + \left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\H\end{matrix}\right\}O + H_2O.$$

Eigenschaften. Lange weisse seidenglänzende geruchlose Nadeln, bei 140—141° schmelzend, unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist und Aether. Bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar. Wie Sulfobenzid sich in Schwefelsäure zu Sulfobenzolsäure auflöst, so entsteht aus Chlorsulfobenzid durch Schwefelsäure Chlorsulfobenzolsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\} + SH_2O_4 = 2\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Eine concentrirte Lösung von Kaliumhydrat in Alkohol wirkt auf Bichlorsulfobenzid auch nach längerem Erwärmen nicht ein, in rauchender Salpetersäure löst sich das Bichlorsulfobenzid unzersetzt, erst durch Salpetersäure und Schwefelsäure wurde dasselbe in ein bei 178—179° schmelzendes Nitrosubstitutionsproduct übergeführt.

Hierdurch ist nun auch der *positive* Beweis geliefert, das Gerike's Angaben über Bichlorsulfobenzid irrig sind; nach G. schmilzt dasselbe bei 152° und wird durch Kaliumhydrat wieder zu Sulfobenzid.

---

1) C = 12; O = 16; J = 32.

2) Vergl. diese Zeitschr. N. F. 1, 428; 2, 580. Auch Ann. Chem. Pharm. 141, 93; 135, 134.

Verhalten gegen Natriumamalgam. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung des Bichlorsulfobenzids mit überschüssigem Natriumamalgam wird es *vorwiegend* in Benzol und Sulfobenzolsäure zerlegt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4ClSO_2 \\ C_6H_4Cl \end{matrix}\right\} + 4H + H_2O = \left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ H \end{matrix}\right\}O + C_6H_6 + 2HCl.$$

Es entsteht jedoch nicht von vornherein Sulfobenzolsäure, sondern zunächst Chlorsulfobenzolsäure und erst diese giebt bei weiterer Einwirkung des Amalgams Sulfobenzolsäure. Unterbricht man die Reaction vor ihrer Vollendung, so lässt sich aus der Flüssigkeit mit Leichtigkeit sulfobenzolsaures Natrium darstellen.

Dass Sulfochlorbenzolsäure bei Einwirkung von Natriumamalgam in Cl-freie Sulfobenzolsäure übergeführt wird, davon habe ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt. Inzwischen ist derselbe Versuch von Glutz mit demselben Resultate angestellt und publicirt worden (diese Zeitschr. N. F. 3, 595; Ann. Ch. Pharm. 143, 181).

Ob bei der Einwirkung des Amalgams auch das Benzol anfangs als Chlorbenzol — Chlorverbindung — abgespalten wird und erst aus diesem das Benzol sich bildet, kann ich nicht entscheiden, es scheint mir jedoch eine solche Annahme deshalb wenig wahrscheinlich zu sein, weil Chlorbenzol bei directer Behandlung mit Natriumamalgam *nicht* in Benzol übergeführt wird. Dasselbe fand auch Glutz (a. a. O.).

Neben der Sulfobenzolsäure bildet sich bei der Reaction noch eine andere Verbindung, deren Natriumsalz nur schwierig von dem sulfobenzolsauren Salze getrennt werden kann; sie wird aus demselben durch Salzsäure ölförmig abgeschieden, besitzt einen eigenthümlichen süsslichen Geruch und giebt mit Zink und Schwefelsäure Phenylsulfhydrat. Ihre Zusammensetzung kann ich nicht angeben.

Endlich habe ich noch eine Verbindung erhalten, welche sich bei Neutralisation der durch Einwirkung des Amalgams auf die Chlorsulfobenzidlösung resultirenden alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure als harzige Masse abschied, nach ihrer Reinigung durch Krystallisation aus Aether und Alkohol kleine weisse, bei 84—85^0 schmelzende blumenkohlartige Krystalle bildete, deren Analyse 61,4 Proc. C, 5,5 Proc. H, 8,7 Proc. S, 6,1 Proc. Cl ergab. Aus diesen Zahlen lässt sich eine einfache Formel nicht berechnen.

Auf in bei 110—140^0 siedendem Benzol gelöstes Bichlorsulfobenzid wirkt Natriumamalgam nach tagelangem Sieden unter Bildung brauner, harziger, zur Untersuchung wenig geeigneter Producte ein.

Durch ein Gemisch von Zink und verdünnter Schwefelsäure oder von chlorsaurem Kalium und Salzsäure wird Sulfobenzid nicht verändert. Eine saure Lösung von übermangansaurem Kalium scheint jedoch auf dasselbe einzuwirken.

Deville (Journ. pr. Chem. 25, 339) erhielt bei Einwirkung von SO_3 auf Toluol ausser Sulfotoluolsäure einen krystallinischen Körper, welchen er für die dem Sulfobenzid entsprechende Toluolverbindung

$\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\C_7H_7\end{matrix}\right\}$ ansieht. Mir ist es nicht gelungen, diese Verbindung aus *reinem* Toluol darzustellen. Das von Deville benutzte Toluol war durch Destillation von Tolubalsam gewonnen und wohl noch durch Benzol verunreinigt gewesen.

Greifswald, am 30. August 1867.

Ueber einige Derivate des Benzols und Toluols.

Von R. Otto.

Im Folgenden referire ich nachträglich über einige Versuche, die bei Gelegenheit früherer Untersuchungen oder im Anschluss an dieselben angestellt worden sind.

Benzolschweflige Säure. Wie die toluolschweflige Säure sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohre mit Wasser auf beiläufig 130° glatt und leicht in Toluolschwefelsäure und das von Märker zuerst dargestellte Oxybenzylbisulfür spaltet (diese Zeitschr. N. F. 3, 600), so giebt die benzolschweflige Säure unter denselben Verhältnissen Benzolschwefelsäure und Oxyphenylbisulfür, einen in Wasser und wässrigen Alkalien nicht, leicht in Aether, heissem Benzol und Alkohol löslichen und aus letzterem in schönen, langen, glänzenden 4 seitigen, bei 36° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Körper. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$3C_6H_6SO_2 = \underset{\text{Oxyphenylbisulfür}}{C_{12}H_{10}S_2O_2} + \underset{\text{Benzolschwefelsäure.}}{C_6H_6SO_3} + H_2O.$$

Wurde die benzolschweflige Säure im geschlossenen Rohre stärker als 130° erhitzt, so treten wahrscheinlich in Folge secundärer Zersetzung Benzol und SO_2 in kleinen Mengen auf.

Sulfobenzid und Sulfobenzolsäure erlitten beim Erhitzen im geschlossenen Rohre bis auf 160° keine Veränderung.

Diese Versuche habe ich gemeinschaftlich mit v. Gruber ausgeführt.

Mit Zink und Schwefelsäure giebt das Oxyphenylbisulfür nach Gleichung: $C_{12}H_{10}S_2O_2 + 4H = 2H_2O + 2C_6H_6S$ — Phenylsulfhydrat.

Durch Einwirkung von Brom entsteht ein Substitutionsproduct, das Monobromoxyphenylbisulfür, ein dickflüssiges, gelbliches, nicht in Wasser, leicht in Benzol und Aether lösliches Oel, dessen Geruch dem des Sulfobenzolchlorürs ähnlich ist.

In heissem wässrigen Ammoniak löst sich das Bromoxyphenylbisulfür leicht auf, bis auf einen geringen Rückstand, welcher aus Phenylbisulfür — Schmelzpunct 62° — besteht. In der wässrigen

Lösung befindet sich ausser Bromammonium Sulfobenzolamid. Wegen der geringen Menge, in welcher das Phenylbisulfür auftritt, scheint es mir unwahrscheinlich, dass dasselbe ein Hauptzersetzungsproduct des Bromürs ist; wäre es dieses, so liesse sich seine Entstehung neben dem Amid durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$2C_{12}H_9BrS_2O_2 + 2NH_3 = 2HBr + C_{12}H_{10}S_2 + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Die Entstehung des Amids *allein* kann durch eine wahrscheinliche Gleichung nicht erklärt werden. Ob, wie ich bei dem Bromoxybenzylbisulfür (a. a. O.) vermuthungsweise ausgesprochen habe, vielleicht *erst* das Amid der *schwefligen* Säure sich bildet und aus diesem durch *O-Aufnahme* Sulfobenzolamid entsteht, wage ich nicht zu entscheiden. Nach einem neuerdings wieder mit einer Portion Bromoxybenzylbisulfür angestellten Versuche, bei welchem ich den O möglichst auszuschliessen bemüht war, scheint es mir sogar, als ob von *vornherein Sulfotoluolamid* auftritt, zu gleicher Zeit aber noch eine andere Verbindung in der Mutterlauge desselben enthalten ist, welche man aus dieser durch Salzsäure abscheiden kann. Sie bildete aus Wasser 1 Mal umkrystallisirt bei 130—132° schmelzende, kleine Blättchen. Auch Metabenzylbisulfür habe ich in geringer Menge unter den Zersetzungsproducten beobachtet.

Diese Notizen können möglicher Weise bei späteren Versuchen, zu welchen mir leider augenblicklich das Material mangelt, als Anhaltspuncte benutzt werden.

Monobromoxybenzylbisulfür. Der Schmelzpunct desselben liegt, was zu erwähnen in der vorigen Abhandlung (a. a. O.) vergessen worden ist, bei 89—90°.

Sulfobenzolchlorür. Dasselbe krystallisirt, was meines Wissens bisher nicht beobachtet worden ist, wenige Grade über 0 in mächtigen, isolirten regelmässigen rhombischen Krystallen, die bei Zimmertemperatur wieder schmelzen. Ich habe Krystalle von der Grösse eines mässigen Hühnereies beobachtet.

Benzolschweflige Säure und Kaliumhydrat. Wie die toluolschweflige Säure durch schmelzendes Kaliumhydrat in Toluol und SO_2 gespalten wird, so giebt die benzolschweflige Säure unter gleichen Umständen SO_2 und Benzol. Die Reaction verläuft glatt und leicht bei 250—300°.

Benzolschweflige Säure und Chlor. Das durch Einwirkung von Cl auf benzolschweflige Säure entstehende Sulfobenzolchlorür ist, wie vorauszusehen war, völlig identisch mit dem aus sulfobenzolsaurem Natrium und PCl_5 entstehenden.

Chlorbenzolschweflige Säure spaltet sich analog der benzolschwefligen Säure beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 130—140° in Chlorbenzolschwefelsäure und Oxychlorphenylbisulfür, einen in Wasser und wässrigen Alkalien nicht, leicht in Aether, Benzol und

heissem Weingeist löslichen, in kleinen, soliden, glasglänzenden, schwach gelblich gefärbten, 4 seitigen rhombischen Säulen krystallisirenden, bei 136—138⁰ schmelzenden Körper, der sich in Nordhäuser Schwefelsäure zu einer indigblauen Flüssigkeit auflöst und mit Zink und Schwefelsäure Chlorphenylsulfhydrat giebt. Er entsteht nach Gleichung:

$$3C_6H_5ClSO_2 = C_6H_5ClSO_3 + C_{12}H_8Cl_2S_2O_2 + H_2O.$$

Sulfochlorbenzolbromür $\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\Br\end{matrix}\right\}$ durch Einwirkung von Brom auf chlorbenzolschweflige Säure dargestellt; strahlig krystallinische Masse, bei 52—53⁰ schmelzend, unlöslich in Wasser, leicht in Aether, durch Kalilauge in KaBr und sulfochlorbenzolsaures Salz zersetzt werdend.

Sulfochlorbenzolsäure. — Anhydrid. Ich habe vergeblich versucht, durch Erhitzen gleicher Melecüle Sulfochlorbenzolchlorürs und sulfochlorbenzolsauren Natriums auf 110⁰ und im geschlossenen Rohre auf 120⁰ ein Anhydrid der Sulfochlorbenzolsäure darzustellen. Ein gleiches negatives Resultat ergab der Versuch der Darstellung des Anhydrids der Sulfotoluolsäure nach demselben Princip und unter gleichen Verhältnissen. Auch Gerhardt und Chancel (Ann. Chem. Pharm. 87, 299) konnten das Anhydrid der Sulfobenzolsäure nicht gewinnen.

Sulfochlorbenzolsäure und Kaliumhydrat. Ich hoffte durch Einwirkung von Kali auf Sulfochlorbenzolsäure Chlorphenol zu erhalten und hatte die Absicht, die Eigenschaften desselben mit dem neuerdings von Ed. Dubois (diese Zeitschr. N. F. 2, 705) gewonnenen zu vergleichen. Beim Erhitzen der Verbindungen auf 350⁰ entstanden erst Spuren von schwefligsaurem Alkali; wurden sie im Luftbade so stark erhitzt, bis die Zersetzung unter Aufblähen begann, so war allerdings eine reichliche Menge schwefligsauren Salzes gebildet, aber aus der durch Schwefelsäure aus der wässrigen Lösung der Kaliumsalze abgeschiedenen braunen humusartigen, viel Kohle enthaltenden Masse konnten durch Aether oder Weingeist nur Spuren brauner organischer Substanz ausgezogen werden. Die Zersetzung des sulfochlorbenzolsauren Salzes scheint demnach erst bei einer Temperatur stattzufinden, bei welcher das Monochlorphenol nicht bestehen kann.

Sulfochlorbenzolsaure Salze. Glutz (d. Z. N. F. 3, 595. Ann. Ch. Pharm. 143, 181) hat neuerdings fast gleichzeitig mit Brunner und mir verschiedene sulfochlorbenzolsaure Salze beschrieben, von welchen einige im Krystallwassergehalte von den unsrigen abweichen (d. Zeitschr. N. F. 3, 144). Unsere Säure war aus Benzol, seine aus Phenol dargestellt. Da es mir von Wichtigkeit schien, festzustellen, dass beide Säuren identisch sind, so habe ich mir die Mühe gegeben, die abweichenden Salze nochmals genau nach den von Glutz angegebenen Verhältnissen darzustellen und zu analysiren. Dabei hat sich sodann, was zu erwarten stand, völlige Uebereinstimmung herausgestellt. Wir verweisen bezüglich der Einzelheiten auf die demnächst in den Annalen der Chemie und Pharmacie erscheinende ausführliche Abhandlung.

Dass das Chlorbenzol aus Benzol und aus Phenol völlig identische Derivate geben, davon habe ich mich neuerdings auch dadurch überzeugt, dass das Bichlorsulfobenzid, das Chlorsulfobenzolchlorür und die chlorbenzolschweflige Säure, welche ich aus Chlorbenzol und Phenol dargestellt habe, identisch sind mit den aus Benzol schon früher gewonnenen und beschriebenen Verbindungen (diese Zeitschr. a. a. O. u. N. F. 3, 600 u. 609).

Chlorbenzol aus Phenol. Ich habe wie Glutz das Chlorbenzol durch Einwirkung gleicher Molecüle PCl_5 und Phenol dargestellt. Riche (Ann. Chem. Pharm. 121, 357) empfiehlt 1 Thl. PCl_5 und 2 Thl. Phenol; was ungefähr auf 1 Mol. Phenol 2 Mol. PCl_5 ausmacht. Die Ausbeute ist sehr gering; es entsteht vorwiegend Phosphorsäure-Phenyläther. Dass sich dieser nicht ohne bedeutende Zersetzung in Phenol destilliren lässt, kann ich bestätigen. Ebenfalls habe ich beobachtet, dass bei der Reaction nur kleine Mengen Phosphoroxychlorid entstehen, was auch *ich* darauf schiebe, dass sich dieses mit dem unzersetzten Phenol zu Salzsäure und Phosphorsäureäther umsetzt, wofür auch die beträchtliche Menge dieses Productes, welche bei der Reaction entsteht, sprechen dürfte.

Phenylbisulfür. Dasselbe verbindet sich, wie auch C. Gilbert Wheeler (diese Zeitschr. N. F. 3, 436) fand, direct mit Brom zu C_6H_5SBr; einer in Wasser unlöslichen, in Aether leicht, in Alkohol schwerer löslichen öligen Verbindung, welche sehr allmälig zu kleinen Blättchen erstarrt, die einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch besitzen. Ich bin damit beschäftigt, ihr Verhalten gegen Ammoniak und Kali kennen zu lernen. Durch Einwirkung von Kali könnte möglicherweise Oxyphenylsulfhydrat entstehen:

$$C_6H_5SBr + H_2O = C_6H_6SO + HBr,$$

eine Verbindung, die sich von der benzolschwefligen Säure $C_6H_6SO_2$ nur durch einen Mindergehalt von einem Atom O unterscheiden würde.

Greifswald, am 14. Septbr. 1867.

Zersetzungsproducte des Theins.

Von Otto Schultzen.

Wie Strecker nachgewiesen hat, geht das Thein beim Kochen mit Barytlösung unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Kohlensäure in eine neue Basis, das Caffeïdin, über: $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_7H_{12}N_4O + CO_2$[1]). Gleichzeitig entweichen Ammoniak und Methylamin, welche Producte nach Strecker entweder einer weiteren Zersetzung des Caffeïdins oder einer nebenhergehenden anderweitigen Spaltung des Theins ihre Entstehung verdanken. Weitere Untersuchungen über das Thein haben Folgendes ergeben.

Das Caffeïdin wird durch feuchtes Silberoxyd schon beim Stehen

1) C = 12; O = 16; u. s. w.

in der Kälte oxydirt, während Thein auch beim Kochen dadurch nicht verändert wird. Es gelang nicht, auf diese Weise reine Zersetzungsproducte zu erhalten.

Mit Phosphorwolframsäure gaben stark saure Lösungen des Caffeïdins in der Kälte einen weissen flockigen Niederschlag, welcher sich beim Kochen auflöst und beim Erkalten in schönen granatrothen Würfeln auskrystallisirt. Durch diese Reaction lassen sich auch noch die geringsten Mengen dieses Körpers neben andern Substanzen erkennen; je verdünntere Lösungen man anwendet, desto grösser werden die höchst characteristischen Krystalle. Zum Ansäuern der Lösung wählt man am besten Schwefelsäure, um beim Zersetzen der Verbindung mit Barythydrat, die Basis baryt- und säurefrei zu erhalten.

Bei der Darstellung des Caffeïdins nach Strecker's Verfahren zersetzt sich ein Theil desselben unter Entwicklung von Methylamin und Ammoniak; kocht man Thein einige Stunden mit concentrirter Barytlösung, entfernt darauf den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, so befinden sich in der Lösung Caffeïdin, ein anderer leicht zersetzbarer Körper, Ameisensäure und viel unverändertes Thein. Setzt man das Kochen mehrere Tage fort, so giebt zuletzt Phosphorwolframsäure in einer herausgenommenen Probe die characteristische Caffeïdinverbindung nicht mehr, dagegen setzen sich nach mehrstündigem Stehen im Reagenzglase grosse farblose Krystalle der Wolframverbindung eines andern Körpers ab. Das Verfahren zur Gewinnung dieses Körpers neben den andern gleichzeitigen Zersetzungsproducten ist Folgendes. Man kocht Caffeïdin etwa 60 Stunden mit concentrirter überschüssiger Barytlösung mit aufsteigendem Kühler und fängt die entweichenden Gase in Salzsäure auf. Es entweicht zuerst Methylamin, späterhin ein Gemenge von Methylamin und Ammoniak, während sich kohlensaures Baryum auszuscheiden beginnt, und zuletzt ausser reichlicher Abscheidung von Baryumcarbonat, reines Ammoniak, wie die Analysen der Platindoppelsalze ergaben.

Als kein Ammoniak mehr entwich, wurde filtrirt und der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt; eine ziemliche Menge Baryt bleibt dabei in Lösung. Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt ein dicker Syrup, aus welchem absoluter Weingeist ein weisses körniges Pulver fällt, welches aus wässriger Lösung in prachtvoll glänzenden farblosen Prismen anschiesst. Analysen, Barytbestimmungen und Reaction gegen Quecksilbernitrat lassen dieselben als ameisensaures Baryum erkennen. Die Weingeistlösung wurde von kleinen Mengen noch vorhandenen Baryts durch Schwefelsäure befreit, und hinterliess beim Verdunsten einen dicken Syrup, welcher bei längerem Erwärmen im Wasserbade zu einem Brei von Krystallen erstarrte, welche mit kaltem absoluten Alkohol ohne erheblichen Verlust gewaschen werden konnten. In kochendem Weingeist lösen sich dieselben und schiessen beim Erkalten in grossen farblosen Krystallen an, welche an der Luft zerfliessen und neutral reagiren. Die Analysen derselben führen zu der Formel $C_3H_7NO_2$.

Die salzsaure Verbindung des Körpers reagirt sauer, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in langen farblosen Nadeln und hat die Zusammensetzung $C_3H_7NO_2,HCl$. Die schwefelsaure Verbindung krystallisirt aus wässriger Lösung erst bei längerem Stehen im Vacuum. Die Krystalle, Rhomboeder, sind luftbeständig, und fast unlöslich in Weingeist. Formel $(C_3H_7NO_2)_2,H_2SO_4$. Mit Platin oder Gold konnte eine Verbindung nicht erhalten werden.

Leitet man durch eine heisse wässrige Lösung des neuen Körpers einen Strom salpetriger Säure, erwärmt darauf einige Zeit und schüttelt mit Aether, so nimmt dieser eine Säure auf, welche beim Abdestilliren als dicke Flüssigkeit hinterbleibt. Das Kalksalz derselben krystallisirt in langen, dicken Nadeln, welche in Wasser leicht, in Weingeist nur wenig löslich sind. Formel $[C_3H_5(NO)O_2]_2Ca + aq$. Diese Säure ist demnach eine Nitroverbindung des ursprünglichen Körpers. Dieser ist wahrscheinlich der isomere Alanin, welcher zur Fleischmilchsäure in demselben Verhältniss steht, wie der Alanin von Strecker zur Gährungsmilchsäure. Die Zersetzungsgleichung des Theins ist demnach einfach folgende:

$$C_8H_{10}N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + 2NCH_5 + NH_3 + CH_2O_2 + C_3H_7NO_2.$$

Eine quantitative Ausbeute an Caffeïdin erhält man auf folgende Weise. Man kocht Thein mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge 5 bis 6 Stunden, entfernt das Kali durch alkoholische Schwefelsäure, verjagt den Alkohol und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure. Das schwefelsaure Caffeïdin krystallisirt dann bei geeigneter Concentration und wird aus kochendem verdünnten Weingeist in grossen farblosen Prismen erhalten.

Uebergiesst man Thein in einer Schale mit Brom, so entsteht anfangs unter Erwärmung ein dicker ziegelrother Brei, welcher sich bei weiterem Zusatz von Brom in der gebildeten Bromwasserstoffsäure auflöst. Verdunstet man im Wasserbade möglichst alle freie Säure, löst in Wasser und versetzt tropfenweise mit Ammoniak, so fällt ein dicker flockiger, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher sich nur schwer in heissem Wasser löst, Monobromthein $C_8H_9BrN_4O_2$.

Hört man mit dem Ammoniakzusatz auf, sowie kein Niederschlag mehr erscheint, filtrirt und concentrirt, so erhält man grosse, farblose Krystalle eines neuen Körpers, welcher sich in Wasser leicht löst, dessen Formel einstweilen noch nicht festgestellt ist. Dampft man Thein mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure ein und erwärmt den trockenen Rückstand im Sandbade, so entsteht plötzlich eine lebhafte Entwickelung rother Dämpfe und es hinterbleibt eine harzartige Substanz und daneben ein krystallinischer Körper, welcher aus heissem Wasser in gelben zarten Blättchen anschiesst, deren Analyse zu der Formel des Nitrotheins, $C_8H_9(NO_2)N_4O_2$, führten.

Kocht man Thein im offenen Kolben mehrere Stunden mit concentrirter Salpetersäure unter Ersatz der verdunstenden Säure, so tritt

zuletzt lebhafte Gasentwicklung ein. Verdunstet man nach Aufhören der Gasentwickelung im Wasserbade, so erhält man in Wasser leicht lösliche farblose Krystalle, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Leuchtgas aus Petroleumrückständen mittelst des Hirzel'schen Apparates erzeugt.

Von Dr. Heinrich Hirzel.

Unter dieser Ueberschrift befindet sich in Heft 18 dieser Zeitschr. S. 571 eine Mittheilung von F. Reim in Wien, nach welcher das in Rede stehende Leuchtgas nur 17,4 Proc. Aethylengas neben 58,3 Proc. Sumpfgas und 24,3 Proc. Wasserstoffgas enthalten und das Kohlengas nur um das Dreifache an Leuchtkraft übertreffen soll. Hierzu bemerke ich, dass das in Wien in einem Apparate von mir dargestellte und von Herrn Reim analysirte Petroleum-Leuchtgas aus einem sehr schlechten, von ostgalizischem Petroleum gewonnenen schwarzen Petroleumrückstande erzeugt worden ist und dass das aus gutem, dunkelgrünem Rückstand von pennsylvanischem Petroleum in meinem Apparate erzeugte Petroleumgas nach vielen sorgfältigen und an verschiedenen Orten ausgeführten photometrischen Messungen mindestens eine viermal, gewöhnlich eine fünfmal so grosse Leuchtkraft besitzt, wie das gewöhnliche Steinkohlengas. Auch gegen die von Herrn Reim mitgetheilte Analyse des Petroleumgases glaube ich gerechte Zweifel hegen zu dürfen, indem dieses Gas ein spec. Gewicht = 0,7 bis 0,8 besitzt und daher unmöglich so arm an Aethylen und so reich an Grubengas und Wasserstoff sein kann, wie Herr Reim gefunden haben will. Es ist bereits constatirt, dass das Petroleumgas ausserordentlich reich an Acetylengas ist und ich hoffe bald die Resultate einer genaueren Analyse mittheilen zu können.

Ueber die bedeutendsten Fehlerquellen bei der optischen Zuckerbestimmung und deren Beseitigung.

Von Dr. C. Scheibler.

(Zeitschr. d. Vereins f. Rübenz.-Industrie im Zollv. 1867, 210.)

Die bedeutenden Abweichungen in den Zuckerbestimmungen mit Hülfe der Polarisationsinstrumente veranlassten den Verf. die Fehlerquellen bei solchen Bestimmungen aufzusuchen und Mittel zu ersinnen, um eine möglichste Uebereinstimmung der Resultate auch bei Anwendung verschiedener Apparate herbeizuführen. Er bespricht zuerst die Fehler der Untersuchungsmethoden. Schon in der nicht überall gleichen Angabe der specifischen Drehung des Rohrzuckers erkennt er eine Fehlerquelle. Die früher von Clerget angegebenen Verhältnisse,

nach denen eine Lösung von 16,471 Grm. trockenen Candiszuckers in Wasser zu 100 Cc. in einer Länge von 200 Mm. gemessen, dieselbe Ablenkung bewirken sollte, wie eine Quarzplatte von 1 Mm. Dicke, sind entschieden nicht richtig. In neuerer Zeit wird auch bei den Soleil-Dubocq'schen Instrumenten die Zahl 16,35 angegeben, Wild endlich hat bei der Construction seines Apparates die Zahl 16,315 festgestellt. Letzterer hat alle Wägungen auf luftleeren Raum bezogen, seine Zahl ist also im practischen Leben nicht ohne Weiteres anzunehmen. Am nächsten, glaubt der Verf., kommt man der Wahrheit, wenn man die Zahl 16,35 annimmt. Genauere Bestimmungen dieser Zahl beschäftigen den Verf. noch.

Zwei Vorschriften sind nun im Gebrauch, um solche Zuckerlösungen herzustellen. Nach Soleil soll man die abgewogene Menge Zucker zu 100 Cc. lösen, nach Ventzke soll man dagegen in Wasser so viel von dem zu untersuchenden Zucker auflösen, dass die Flüssigkeit bei 17,5° C. ein specifisches Gewicht von 1,100 besitzt. Der Verf. zeigt nun in Beispielen und Auseinandersetzungen, die wir hier nicht näher verfolgen können, dass die Ventzke'sche Methode nur dann richtige Zahlen giebt, wenn die in einem Saft enthaltenen Nichtzuckerstoffe in Summe dasselbe spec. Gewicht besitzen, wie der Zucker, dass dagegen eine zu hohe oder zu niedrige Zuckerangabe erhalten wird, sobald der Nichtzucker spec. leichter oder schwerer als der Zucker ist. Er glaubt, dass bei allgemeiner Angabe des Soleil'schen Verfahrens eine grössere Uebereinstimmung der Angaben zu erreichen sei; besondere Aufmerksamkeit muss man aber auch dann noch auf die genaue Justirung der 100 Cc.-Kölbchen verwenden, die den Apparaten von Soleil beigegeben sind. — Die wichtigsten, weil am schwersten zu erkennenden und zu beseitigenden Fehlerquellen bietet eine mangelhafte Einrichtung der Polarisationsapparate selbst. Die an einander verschiebbaren keilförmigen Quarzplatten, welche die eigentliche Drehungsgrösse der Zuckerlösung messen, sind am schwierigsten fehlerfrei herzustellen. Man muss sich davon überzeugen, dass die Flächen, welche diese Quarzplatten begrenzen, wirkliche Ebenen sind. Man kann sich da nun zunächst von der Richtigkeit des Nullpunctes, sowie der grössten Ablenkung von 100 Graden überzeugen, die zwischenliegenden Scalentheile kann man dann prüfen, indem man sich verdünntere Zuckerlösungen von bekannter Zusammensetzung herstellt und diese misst. Die Darstellung solcher Lösungen bietet aber Schwierigkeiten. Man muss absolut reinen Zucker dazu haben und natürlich ganz genau die Temperatur berücksichtigen. Der Verf. hat desshalb vorgezogen sich vollkommen planparallele Quarzplatten herstellen zu lassen, ihre Dicke zu messen und nun die Drehung dieser Platten mit den Scalentheilen zu vergleichen. Die Dicke dieser Platten misst er bis auf $^1/_{1000}$ Mm. und da eine Quarzplatte von $^1/_{100}$ Mm. Dicke eine Ablenkung von 0,1 Scalentheile bewirkt, so ist es mit ihnen möglich das Instrument ganz genau zu prüfen und sich zugleich eine Correctionstabelle anzulegen, wenn die Quarzplatten nicht als ganz

eben geschliffen erkannt werden. — Auch die Länge der Beobachtungsröhre findet man nicht immer genau justirt. Der Verf. hat sich Metallstäbe von 100 und 200 Mm. Länge construirt mit Endflächen, die senkrecht zu ihrer Längenaxe stehen. So ein Massstab muss sich in die Röhre zwischen die Deckplatten einschrauben lassen ohne diesen Platten im Wege zu sein und ohne beim Schütteln der Röhre sich zu bewegen. — Schliesslich weist der Verf. noch kurz auf die Fehler hin, welche durch subjective Erscheinungen bedingt werden. Nur gesunde Augen können natürlich genaue Beobachtungen machen, aber auch diese werden bei längerem Beobachten farbenmüde. Um dann wieder recht empfindlich für die gewöhnlich gewählte rothviolette Uebergangsfarbe zu werden, empfiehlt der Verf. das Auge kurze Zeit auf ein grell gelb gefärbtes Papier zu richten. Diese Farbe ist dem rothviolett complementär und das durch die rothviolette Farbe ermüdete Auge wird dadurch aufs neue empfindlich, indem die Wirkung der rothvioletten Strahlen durch die gelben aufgehoben wird.

Untersuchungen über die Superjodide der organischen Basen.

Von S. M. Jörgensen.

(Ann. chim. phys. [4] 11, 114.)

I. *Strychninverbindungen.* 1. *Strychnin-Trijodür* $C_{21}H_{22}N_2O_2, HJ, J_2$,[1]) wurde durch Zusatz einer Lösung von Jod in Jodkalium zu einer Lösung von salpetersaurem Strychnin in rothbraunen krystallinischen Flocken, bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen in dünnen goldgelben Prismen erhalten. Es ist gut, nur eine unzureichende Menge der Jodlösung anzuwenden. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in langen dunkelbraunen Nadeln mit bläulichem Metallglanz, ähnlich dem übermangansauren Kali. Im polarisirten Lichte erscheinen die Krystalle, wenn ihre Längsachse parallel mit der Polarisationsebene ist, tief braun, fast schwarz, wenn ihre Längsachse aber vertical dagegen ist, hellgelb und fast farblos. Die Verbindung löst sich in ungefähr 14,000 Thl. Wasser von 15°, sie ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, sehr wenig in Chloroform, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Aether. Durch salpetersaures Silber wird sie schon in der Kälte, leichter bei gelindem Erwärmen zersetzt. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser verliert sie nahezu 2 At. Jod. Beim Ausfällen mit salpetersaurem Silber entsteht neben Jodsilber auch jodsaures Silber, entsprechend der Gleichung:

$$3\overset{+}{S}rHJ + 9AgNO_3 + 3H_2O = 3\overset{+}{S}rHNO_3 + 6NHO_3 + 8AgJ + AgJO_3.$$

---

1) Diese Verbindung ist bereits von Tilden (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 457) dargestellt und beschrieben worden. F.

Heisse concentrirte Schwefelsäure löst das Trijodür unter Freiwerden von Jod. Die Lösung ist zuerst carmoisinroth, dann dunkelroth gefärbt. Bei gelindem Erhitzen mit Salpetersäure löst es sich mit bluthrother Farbe, bei Siedhitze unter Abgabe von Jod; heisse concentrirte Salzsäure scheint es ohne Veränderung zu lösen. Aus heisser, mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure versetzter alkoholischer Lösung scheidet es sich beim Erkalten unverändert wieder ab. Concentrirtes wässriges Ammoniak zersetzt es schon in der Kälte unter Abscheidung von Strychnin. Beim Erkitzen mit Cyankalium entfärbt sich die alkoholische Lösung vollständig und scheidet nach mehrtägigem Stehen strahlig vereinigte Nadeln ab, welche vielleicht ein Tricyanür sind.

2. *Strychnin-Quecksilberjodid* $\Theta_{21}H_{22}N_2\Theta_2,HJ + HgJ_2$ entsteht beim Schütteln der heissen alkoholischen Lösung des Trijodürs mit Quecksilber. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Aus dieser Lösung scheidet sie sich in hellgelben, demantglänzenden rechtwinklig dreieckigen Tafeln ab. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure scheidet sich Quecksilberjodid ab; Schwefelwasserstoff zersetzt die in Wasser suspendirte Verbindung unter Bildung von Schwefelquecksilber. — Beim Erhitzen der heissen Lösung des Trijodürs mit Zink oder Magnesium entstehen ähnliche krystallinische Doppelsalze.

3. *Methylstrychnin-Trijodür* $\Theta_{21}H_{22}N_2\Theta_2,\Theta H_3,J_3$. Löst man ein Mol. Strychnin und etwas mehr als ein Mol. Jodmethyl in heissem Alkohol und verdunstet zur Krystallisation, so scheidet sich das Methylstrychninjodür fast vollständig ab. Die Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisirt, bei 100° getrocknet und 1 Mol. derselben mit 1 Mol. Jod in heissem Alkohol aufgelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Trijodür in braungelben, demantglänzenden Nadeln mit blauem Schein, die oft mehrere Centimeter lang sind. Im polarisirten Licht sind die Krystalle, wenn ihre Achse vertical zur Polarisationsebene steht, blassgelb, bei paralleler Stellung purpurroth. Beim Erhitzen mit Wasser entweicht Jod.

4. *Aethylstrychnin-Trijodür* $\Theta_{21}H_{22}N_2\Theta_2,\Theta_2H_5,J_3$ ist ein hell braungelber Niederschlag, der aus Alkohol beim langsamen Erkalten der Lösung in langen 4 seitigen Nadeln krystallisirt. Diese sind braungelb, demantglänzend und haben einen azurblauen Reflex. Gegen das polarisirte Licht verhalten sie sich ähnlich wie die Krystalle der vorigen Verbindung. Beim Kochen mit vielem Wasser löst sich die Verbindung unter Abgabe von Joddämpfen und durch Verdampfen der zuletzt fast ganz entfärbten Lösung erhält man weisse seidenartige Nadeln von Aethylstrychninjodür. Das Trijodür nimmt selbst bei Gegenwart von viel überschüssigem Jod, kein Jod mehr auf.

5. *Amylstrychnin-Trijodür* $\Theta_{21}H_{22}N_2\Theta_2, \Theta_5H_{11}, J_3$ gleicht in jeder Hinsicht der Aethylverbindung.

6. *Amylstrychnin-Pentajodür* $\Theta_{21}H_{22}N_2\Theta_2,\Theta_5H_{11},J_5$ wird durch Auflösen der vorigen Verbindung in überschüssiger alkoholischer Jod-

lösung erhalten. Krystallisirt beim Erkalten in fast schwarzen 4seitigen Nadeln, die unter dem Mikroskop im auffallenden Licht den Glanz von polirtem Stahl besitzen. Im polarisirten Licht sind sie vollkommen undurchsichtig, wenn ihre Krystallisationsachse sich in der Polarisationsebene befindet, ist die Achse aber senkrecht gegen diese Ebene, so zeigen sie eine dunkel purpurviolette Farbe. Im trocknen Zustand ertragen sie eine Temperatur von 100°, ohne Jod abzugeben oder zu schmelzen.

II. *Brucinverbindungen.* 1. *Brucin-Trijodür* $C_{23}H_{26}N_2O_4, HJ, J_2$ wurde aus schwefelsaurem Brucin mit einer Lösung von Jod in Jodkalium als braunrother Niederschlag gefällt. Krystallisirt aus Alkohol in langen braunvioletten, demantglänzenden Nadeln. Im polarisirten Licht verhalten sie sich umgekehrt wie die Strychninverbindung, ist ihre Achse parallel mit der Polarisationsebene, so erscheinen sie hellgelb, ist ihre Achse aber vertical gegen diese Ebene, so sind sie purpurbraun mit einer blauen Nüance.

2. *Methylbrucin-Trijodür* $C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3, J_3$ wurde genau so wie die entsprechende Strychninverbindung dargestellt. Krystallisirt aus Alkohol in schönen braunrothen, demantglänzenden, zu Rosetten gruppirten Blättern, die im durchfallenden Licht gelbroth sind und das Licht mit dunkelblauem Schein reflectiren. Auf das polarisirte Licht üben sie keinen Einfluss aus.

3. *Methylbrucin-Pentajodür* $C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3, J_5$ entsteht, wenn man die vorige Verbindung zugleich mit einem grossen Ueberschuss von Jod in Alkohol auflöst. Es scheidet sich beim Erkalten in kleinen, fast schwarzen, das Licht blau reflectirenden Prismen ab, die bei paralleler Achsenstellung im polarisirten Licht undurchsichtig schwarz, bei verticaler mehr oder weniger dunkelroth sind.

4. *Aethylbrucin-Trijodür* $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_2H_5, J_3$ scheidet sich aus alkoholischer Lösung in halbkugeligen Gruppen von rothgelben, goldglänzenden Krystallen ab. In Masse sieht die Verbindung dem reducirten Kupfer sehr ähnlich und zeigt vollkommenen Metallglanz. Gewöhnlich übt sie keinen Einfluss auf das polarisirte Licht aus, aber zuweilen trifft man darin rhombische Blätter an, welche in einer Lage hellgelb, in einer andern purpurroth sind.

5. *Aethylbrucin-Pentajodür* $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_2H_5, J_5$ wird wie die Methylverbindung dargestellt und krystallisirt in sehr schönen, vierseitigen, tief metallisch grünen Nadeln, die im polarisirten Lichte bei paralleler Achsenstellung undurchsichtig, bei verticaler purpurroth sind, sich also umgekehrt wie das Methylbrucin-Pentajodid verhalten. Schon bei 65—70° entwickelt die Verbindung Jod. Ueberhaupt verlieren die Brucinverbindungen sämmtlich schon bei niedriger Temperatur Jod.

6. *Amylbrucin-Trijodür* $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_5H_{11}, J_3$ krystallisirt in sehr dünnen, gelbrothen, seidenartig glänzenden Nadeln, die im polarisirten Licht bei paralleler Achsenstellung braun, bei verticaler gelb sind.

7. *Amylbrucin-Pentajodür* $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_5H_{11}, J_5$ krystallisirt in langen, bläulich grünen, metallisch glänzenden rhombischen Nadeln.

In Farbe und Glanz gleicht diese Verbindung sehr den Flügeldecken von Cetonia aurata. Die Krystalle sind vollkommen undurchsichtig und lassen sich deshalb im polarisirten Licht nicht untersuchen.

8. *Allylbrucin-Trijodür* $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_3H_5, J_3$. Das Allylbrucinjodür lässt sich ebenso leicht wie die Aethylverbindung erhalten und gleicht dieser sehr.[1]) Mit alkoholischer Jodlösung liefert es braune demantglänzende Krystalle, die sternförmig gruppirt sind und dem Methylbrucin-Trijodür täuschend ähnlich sehen. Sie sind nur etwas tiefer gefärbt und im polarisirten Lichte schwankt ihre Farbe je nach der Stellung zwischen gelb und roth.

9. *Allylbrucin-Pentajodür* $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_3H_5, J_5$ ist noch schöner als alle vorher beschriebenen Verbindungen, krystallisirt in langen 4seitigen Nadeln, die den Glanz und die Farbe der Flügeldecken der Canthariden besitzen. Zwischen den gewöhnlich undurchsichtigen Prismen trifft man bisweilen, aber selten, einen Krystall, der dünn genug ist, um ihn im polarisirten Licht untersuchen zu können. Er ist dann bei paralleler Achsenstellung tief violettroth, bei verticaler undurchsichtig.

Ausser den beschriebenen Verbindungen hat der Verf. noch die Superjodide der Opiumbasen, des Morphins, Codeïns, Narceïns, Narcotins, Thebaïns und Papaverins dargestellt. Von diesen verhalten sich die Trijodüre des Codeïns, Narcotins und Thebaïns gegen das polarisirte Licht, wie das Strychnin-Trijodür, die Trijodüre des Morphins, Narceïns und Papaverins und das Pentajodür des Codeïns dagegen wie das Brucin-Trijodür. Ferner hat der Verf. die Trijodüre des Chinins, Cinchonins, Methylchinins, Methylcinchonins, Methylchinidins, Aethylchinins, Aethylcinchonins, des Berberins, Methylberberins, Aethylberberins, des Piperins und Atropins dargestellt. Alle diese Verbindungen wurden in prachtvollen Krystallen erhalten, von denen sich einige sogar messen liessen. Alle absorbiren das polarisirte Licht. Ihre Darstellung ist aber meistens mit grösseren Schwierigkeiten verbunden, als die der oben beschriebenen Verbindungen. Mit der genaueren Untersuchung dieser Körper ist der Verf. noch beschäftigt.

Neue Methode der Kupferbestimmung.

Von Lecoq de Boisbaudran.

(Bull. soc. chim. 7, 468.)

Um das Kupfer neben Eisen, Cobalt, Nickel, Zink, Magnesia u. s. w. zu bestimmen, fällt man dasselbe meistens mittelst Zink in metallischem Zustande aus. Diese Methode hat aber das Unangenehme, dass man

1) Diese und ähnliche Verbindungen will der Verf. später ausführlicher beschreiben.

in die Lösung grosse Mengen von Zink bringt, welche die Trennung der anderen Metalle erschweren und sie ist nicht sehr genau, weil es äussert schwierig ist, ganz reines Zink zu erhalten. Der Verf. zieht es deshalb vor, das Kupfer aus diesen Lösungen durch den electrischen Strom zu fällen. Die oben genannten Metalle werden dadurch, wenn die Lösungen schwach sauer sind, nicht einmal spurenweise mitgefällt, im Gegentheil kommt es fast immer vor, dass eine Spur Kupfer in der Lösung bleibt, namentlich wenn diese verdünnt ist. Es ist daher gut, wenn es sich um sehr grosse Genauigkeit handelt, die gefällten Oxyde von Zink, Nickel u. s. w. wieder in einigen Tropfen Säure zu lösen und nochmals einen electrischen Strom hindurchzuleiten. Die Intensität des Stromes, die Concentration der Lösungen, die Temperatur derselben und die Quantität von freier Säure darin können innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken, ohne dass die Methode an Genauigkeit verliert. — Die Reduction des Kupfers wird in einem Platintiegel ausgeführt, den man mit dem negativen Pol einer Säule von 2 Bunsen'schen Bechern verbindet. Man bedeckt den Tiegel mit 1 oder besser mit 2 in der Mitte durchbohrten Uhrgläsern, durch welche man einen kleinen aus Platinblech verfertigten und mit dem positiven Pol in Verbindung stehenden Halbcylinder einführt. Den Strom lässt man 2—3 Stunden oder, wenn die Lösung verdünnt ist, länger hindurch gehen. Ist die Intensität desselben nicht gar zu stark, so erhält man das Kupfer in Gestalt einer anhängenden Schicht, die viel leichter auszuwaschen ist, als das mit Zink gefällte Pulver. Man trocknet dasselbe im Wasserstoffstrom unter Erhitzen des Tiegels.

Zur Trennung des Kupfers vom Eisen ist diese Methode weniger geeignet, weil das in der Lösung enthaltene Eisenoxydsalz das metallische Kupfer bei Gegenwart von Schwefelsäure rasch angreift.

Sind die Metalle nicht als schwefelsaure Salze vorhanden, so müssen sie zunächst in diese übergeführt werden. Namentlich hat man darauf zu achten, dass keine Salzsäure vorhanden ist, weil sonst Chlor entwickelt und das Platin angegriffen wird.

Ueber die Reduction der Kupferoxydsalze durch Eisenoxydulsalze.

Von Dr. W. Weith.

(Vierteljahrsschrift der naturf. Gesellsch. in Zürich. 1866, 167.)

1. Versuch. Kupfervitriol wurde mit Weinsäure und so viel Kalilauge zusammengebracht, dass der anfangs entstandene Niederschlag sich eben wieder löste. Alsdann wurde Eisenvitriol in wässriger Lösung zugesetzt und zwar in etwas grösserer Menge als der Zersetzungsgleichung

$CuSO_4 + 2FeSO_4 + 6KHO = Cu + Fe_2O_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$
entspricht.

Binnen einer halben Stunde war die Flüssigkeit durch gebildetes Eisenoxyd schon tief braun gefärbt, am Boden des Gefässes hatte sich metallisches Kupfer als Spiegel abgesetzt. Der Versuch wurde nach drei Wochen unterbrochen. Ueber der abgelagerten compacten Masse Kupfer befand sich eine grüne Schicht, während die Lösung tief braun gefärbt war. Es war nur eine durch Weinsäure vermittelte Lösung von Fe_2O_3 in Alkali, welche keine Spur von Kupfer mehr enthielt.

Der grüne Absatz färbte sich mit Chlorwasserstoffsäure braun, löste sich im Ueberschuss der letztern vollständig zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, die durch Ammoniak unverändert blieb. Mit Luft geschüttelt färbte sich diese ammoniakhaltige Lösung unter Eisenoxydabscheidung intensiv blau. Beim Erhitzen des getrockneten grünen Körpers verbrannte er unter Zurücklassung von etwas Kohle und scheint somit eine Kupferoxydul-Eisenoxydulverbindung der Weinsäure zu sein.

Der metallische Absatz wurde durch Abschlämmen gereinigt, zeigte darnach starken Metallglanz mit rein kupferrother Farbe. Unter das Mikroskop gebracht, konnte man zwar keine bestimmte Krystallform, wohl aber treppenförmige Structur erkennen.

Die durch Salpetersäure bewirkte Lösung wurde mit Ammoniak noch intensiver, ohne die geringste Bildung eines Niederschlages. Es lag daher unzweifelhaft nur metallisches Kupfer vor.

2. Versuch. Im vorher angegebenen Verhältnisse wurden Kupfervitriol, Eisenvitriol, Weinsäure und kohlensaures Natron mit einander gemischt. So weit die Flüssigkeit reichte, war nach Verlauf von drei Wochen die ganze Glaswandung mit einem metallischen Spiegel belegt, der, nachdem er ausgewaschen war, sich in rein kupferrother Farbe zeigte. Er war unlöslich in Chlorwasserstoffsäure. Das Verhalten der salpetersauren Lösung zu den Reagentien liess auf reines Kupfernitrat schliessen.

Ausserdem hatte sich ein brauner Bodensatz gebildet. Als durch verdünnte Essigsäure das Eisenoxyd ausgezogen war, hinterliess derselbe einen rothen Rückstand, der an Chlorwasserstoffsäure bedeutende Quantitäten von Kupferoxydul abgab und metallisches Kupfer in Form kleiner stark glänzender Krystallblättchen, die unter dem Mikroskope ebenfalls treppenförmige Structur zeigten.

Die von dem braunen Rückstande abgegossene Flüssigkeit war farblos, reagirte alkalisch und enthielt noch unverändertes Eisenoxydul, denn in Berührung mit Luft schied sich aus derselben Eisenoxydhydrat aus.

3. Versuch. Kupfervitriol, Eisenvitriol, Citronensäure und Natronlauge wurden in dem im ersten Versuche angegebenen Verhältnisse mit einander zusammengebracht. Die Reaction trat schon nach einigen Stunden ein, nach dreiwöchentlichem Stehen wurde abermals der Versuch unterbrochen. Wiederum hatte sich ein kupferrother metallischer

Spiegel gebildet, der sich als reines Kupfer herausstellte. Auch befand sich über einem braunrothen Bodensatze eine tief braune Flüssigkeit. Diese alkalisch reagirende Lösung enthielt nur durch Vermittlung von Citronensäure gelöstes Eisenoxyd. Nach dem Ansäuern derselben liess sich kein Kupferoxyd mehr erkennen, die ganze Masse war augenscheinlich reducirt worden.

Der braune Bodensatz liess, nachdem durch verdünnte Essigsäure das Eisenoxyd fortgenommen war, Kupferoxydul und metallisches Kupfer zurück. War ersteres durch überschüssige Chlorwasserstoffsäure entfernt, so erhielt man letzteres in stark metallisch glänzenden Krystallblättchen. Schüttelte man den braunen Bodensatz mit Ammoniak, dann wurde neben ungelöstem Eisenoxyd eine fast farblose Flüssigkeit erhalten, die sich an der Luft unter Eisenoxydabscheidung blau färbte, mithin enthielt dieselbe noch unverändertes Eisenoxydul.

4. Versuch. Um womöglich unter in der Natur vorkommenden Bedingungen zu arbeiten, wurden zu diesen und den folgenden Versuchen Huminsubstanzen angewandt, die sich ja überall im Boden vorfinden. Eine Lösung von Huminsäure wurde durch Behandeln des Torfes mit verdünnter Natronlauge dargestellt. Um zunächst zu untersuchen, ob die Huminsubstanzen nicht schon für sich die Kupferoxydsalze reduciren, wurde ein darauf bezüglicher Versuch mit genau denselben Quantitäten und unter denselben Bedingungen wie bei den vorigen, angestellt. Eine Reduction fand nicht im Geringsten statt.

Die Huminsubstanzen verhinderten wie Weinsäure, Citronensäure u. s. w. die Fällung des Kupferoxydes durch Alkali, wenn auch lange nicht in demselben Grade, denn es bilden sich stets beträchtliche Quantitäten von unlöslichen Huminsäureverbindungen, wodurch ein Theil des Kupferoxyds der Einwirkung des Eisenoxyduls entzogen wird.

Hierauf wurde mit überschüssigem Eisenvitriol Huminlösung und Natronlauge zusammengebracht und drei Wochen lang in einem verschlossenen Gefässe stehen gelassen. Alsdann hatte sich ein brauner Bodensatz und eine blaue Lösung gebildet.

Letztere enthielt noch unverändertes Kupferoxyd. Aus dem braunen Bodensatze wurde wieder durch verdünnte Essigsäure das darin enthaltene unveränderte Kupferoxyd und Eisenoxydul sowie Eisenoxyd extrahirt. Die Huminsubstanz wurde durch Natronlauge ausgezogen.

Die hinterbliebene rothe Masse gab an Chlorwasserstoffsäure Kupferoxydul ab, während metallisches Kupfer in ganz dünnen Blättchen ungelöst blieb.

5. Versuch. Kupfervitriol, Eisenvitriol, Huminsubstanz und Kalk wurden mit einander gemengt und mit Wasser versetzt drei Wochen stehen gelassen. Es hatte sich eine blaue schwach alkalisch reagirende, noch unverändertes Kupferoxyd enthaltende Flüssigkeit gebildet.

Daneben befand sich ein brauner Bodensatz und ein metallischer Spiegel. Erster enthielt Gyps in krystallinischer Form und wurde durch öfteres Behandeln mit Wasser entfernt. Eisenoxyd, Kupferoxyd

und die Huminsubstanzen wurde auf bekannte Weise entfernt. Der Rückstand enthielt Kupferoxydul und metallisches Kupfer.

6. Versuch. Unter genauer Brücksichtigung der vorher angegebenen Bedingungen liess man Kupfervitriol mit überschüssigem Eisenvitriol und Kalk ohne organische Substanz zusammenwirken. In dem gebildeten braunen Bodensatze hatte sich krystallinischer Gyps gebildet, der durch Wasser ausgezogen wurde. Der überschüssige Kalk, das Eisenoxyd, Eisenoxydul und Kupferoxyd wurden durch verdünnte Essigsäure in Lösung gebracht. Es hinterblieb ziegelrothes Kupferoxydul und metallisches Kupfer.

Einige dieser Versuche wurden wiederholt angestellt, führten aber immer zu denselben Resultaten und berechtigen zu folgenden Schlüssen:

1. Zur Reduction des Kupferoxyds durch Eisenvitriol zu Kupferoxydul und metallisches Kupfer ist höhere Temperatur und Druck nicht erforderlich.

2. Diese Reduction findet bei gleichzeitiger Gegenwart eines Alkalis, kohlensauren Alkalis oder alkalischer Erden sogar ziemlich leicht statt.

3. Noch viel mehr beschleunigt wird sie, wenn sich das Kupferoxyd durch Vermittlung einer organischen Substanz in alkalischer Lösung befindet.

Ueber die Producte der trocknen Destillation der sulfobenzolsauren Salze.

Von J. Stenhouse.

(Procedings of the London Royal Society, 14, 351.)

Darstellung der Säure. Käufliches, zwischen 80 und 90° siedendes Benzol wurde zur Reinigung 8—10 Stunden lang mit $^1/_{20}$ seines Volums concentrirter Schwefelsäure digerirt, wodurch Verunreinigungen desselben in eine schwarze gallertartige Masse verwandelt, das Benzol dunkelpurpurn gefärbt wurde; es wurde mit etwas Wasser gewaschen, sodann noch ein oder zwei Mal mit concentrirter Säure kürzere Zeit digerirt, bis es durch frische Säure nicht mehr dunkel gefärbt wurde. — Zur Darstellung der Sulfobenzolsäure zieht Verf. der, von Mitscherlich als allein anwendbar bezeichneten rauchenden Schwefelsäure käufliche concentrirte Schwefelsäure vor. 4 Vol. derselben wurden mit 5 Vol. Benzol auf dem Sandbad 8—10 Stunden lang in einem, mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben erhitzt, der im Verhältniss zum angewendeten Benzol sehr gross ist, damit die Einwirkung auf einer sehr grossen Fläche vor sich gehe. Die Salze wurden nach bekannten Methoden dargestellt; das Kupfersalz konnte Verf. aus wässriger, wie aus weingeistiger Lösung stets nur in kleinen sehr zerfliesslichen Krystallen erhalten, während Mitscherlich angiebt, es bilde grosse Krystalle.

Destillation der Salze. Getrocknetes und gepulpertes sulfoben-

zolsaures Natrium wurde aus kupfernen Retorten in Portionen von nicht mehr als 20—30 Grm. destillirt. Es entwickelt sich viel Kohlensäure nebst etwas schwefliger Säure, in die Vorlage geht Wasser und ein Oel über, in der Retorte bleibt kohlensaures Natrium und eine kohlige Substanz. Das ölige Destillat, etwa $^1/_4$—$^1/_5$ vom Gewicht des trocknen Natriumsalzes, wurde von Wasser getrennt und rectificirt; zwischen 80 und 110° ging Benzol und etwas Wasser über, dann stieg der Siedepunct rasch und zwischen 290 und 300° gingen etwa $^2/_3$ des Oeles über, über 300° ging eine Flüssigkeit über, die nach mehrwöchentlichem Stehen eine kleine Menge von Krystallen ausschied. Die zwischen 290° und 300° übergegangene Portion destillirte bei nochmaliger Rectification fast gänzlich bei 292,5° und erwies sich, nach einer letzten Rectification im Wasserstoffstrom, durch die Analyse als Phenylsulfid $C_{12}H_{10}S$, oder eine damit isomere Substanz. — Das Phenylsulfid ist fast farblos, riecht aromatisch, zugleich etwas lauchartig, bricht das Licht stark; spec. Gew. 1,119, Siedep. 292,5°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht in heissem Weingeist, aus dem es sich beim Erkalten theilweise wieder ausscheidet, in allen Verhältnissen mischbar mit Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Die alkoholische Lösung wird nicht gefällt durch salpetersaures Silber und Quecksilberchlorid; Platinchlorid erzeugt einen schwachen, flockigen Niederschlag, der beim Stehen zu einem röthlichen Oel wird. — Bei Behandlung des Phenylsulfids mit Schwefelsäure löst sich eine kleine Menge zu einer rothen Flüssigkeit, die bei gelindem Erwärmen schön purpurfarben wird. Bei stärkerem Erwärmen verschwindet diese Farbe, die ganze Menge des Phenylsulfids löst sich zu einer schwach grünlich schwarzen Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser farblos wird, und beim Neutralisiren mit kohlensaurem Calcium ausser Gyps ein in Wasser sehr lösliches organisches Calciumsalz liefert. Bei starkem Erhitzen einer Lösung von Phenylsulfid in Schwefelsäure wird unter Schwärzung schweflige Säure entwickelt. — Wässrige und alkoholische Kalilauge wirken nicht auf Phenylsulfid, beim Erhitzen mit festem Aetzkali wird es zersetzt unter Bildung von Producten, die Verf. untersuchen wird.

Durch Oxydation des Phenylsulfids entsteht ein mit Mitscherlich's Sulfobenzid isomerer Körper $C_{12}H_{10}SO_2$, den Verf. *Sulfobenzolen* nennt. Zur Darstellung werden 10 Thl. Wasser, 5 Thl. concentrirte Schwefelsäure und 2 Thl. Phenylsulfid in einem mit Kühlrohr verbundenen Kolben erhitzt, dem Gemisch während des Siedens 3 Thl. saures chromsaures Kalium zugesetzt, danach 20—30 Minuten digerirt, die beim Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse von der grünen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser ausgekocht, getrocknet und dann zuerst aus Benzol, darauf aus Alkohol umkrystallisirt; man erhält ein dem des angewandten Phenylsulfids gleiches Gewicht von Krystallen. In den letzten Mutterlaugen findet sich eine Spur eines zweiten, in Nadeln krystallisirenden Körpers. Weniger vortheilhaft erhält man das nämliche Sulfobenzolen durch Oxydation des Phenylsulfids mit

Salpetersäure; auch dabei entsteht etwas von dem nadelförmigen Nebenproduct. — Das Sulfobenzolen bildet nach Brooke's Messungen monoklinometrische Prismen ∞P mit der basischen Endfläche oP und einer die im klinodiagonalen Hauptschnitt liegende Prismenkante ersetzenden Fläche —xP∞, mit den Winkeln ∞P:∞P im orthodiagonalen Hauptschnitt = 110° 20′, oP:∞P = 94° 30′ und 85° 30′, oP: —xP∞ = 108° 20′. Die Messungen sind nur annähernde. — Das Sulfobenzolen ist ziemlich löslich in Benzol, sehr leicht löslich in heissem Weingeist, woraus es beim Erkalten dem chlorsauren Kalium sehr ähnlich krystallisirt, löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, auch etwas in siedendem Wasser, woraus es sich beim Erkalten vollständig wieder ausscheidet. Es schmilzt bei 126° und destillirt in weit höherer Temperatur. Es löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure, wird auch beim Sieden dieser Lösung nicht zersetzt, Wasser scheidet es daraus unverändert wieder ab. Wässrige Kalilauge wirkt nicht ein; beim Erhitzen mit festem Aetzkali findet lebhafte Einwirkung und Bildung neuer Producte statt. Bei längerem Digeriren mit concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung rother Dämpfe; Wasser fällt aus dieser Lösung einen Körper, der in heissem Alkohol schwierig löslich ist und daraus in kleinen Nadeln krystallisirt.

Die Destillation des erst in sehr hoher Temperatur zersetzbaren sulfobenzolsauren Calciums gab im wesentlichen dieselben Producte wie die des Natriumsalzes; das rohe Oel betrug jedoch etwa nur $^1/_{16}$ vom Gewicht des angewendeten Salzes. Der bei der Rectification desselben zwischen 280° und 300° übergehende Theil — etwa $^1/_5$ des rohen Oeles — gab durch Oxydation mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure etwas Sulfobenzolen und eine grosse Menge der bereits erwähnten nadelförmigen Krystalle. Verf. ist der Ansicht, dass letztere schon vor der Oxydation in dem rohen Oel gelöst waren, und wird sie untersuchen. Ueber 300° destillirte aus dem rohen Oel ein Körper, der beim Erkalten fest wurde, wahrscheinlich dasselbe Product, das aus dem Natriumsalz in geringer Menge erhalten wurde. — Sulfobenzolsaures Ammonium schmilzt bei etwa 200° und zersetzt sich leicht bei verhältnissmässig niedriger Temperatur; es entstehen grosse Mengen von saurem schwefelsaurem Ammoniak; Benzol, das eine geringe Menge eines hoch siedenden, beim Erkalten Krystalle ausscheidenden Oeles enthält; etwas unzersetztes sulfobenzolsaures Ammonium, und endlich eine kleine Menge — bis zu $1^1/_2$ Proc. — einer in kaltem Wasser wenig löslichen Substanz, welche nach dem Wegwaschen der Ammoniumsalze durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in grossen glimmerartigen Blättern erhalten wurde. Sie wurden ein oder zwei Mal aus Weingeist, dann nochmals aus Wasser umkrystallisirt und erwiesen sich dann durch die Analyse als *Sulfobenzolamid* $C_6H_7NSO_2$.

Das Sulfobenzolamid krystallisirt in grossen, zähen, stark glänzenden glimmerartigen Schuppen, dem Naphtalin sehr ähnlich, schmilzt bei 153°, krystallisirt wieder beim Erkalten und verflüchtigt sich bei

stärkerem Erhitzen. Schwache Säuren wirken kaum darauf ein, beim Kochen mit starker Kalilauge entwickelt sich Ammoniak, zugleich scheint sulfobenzolsaures Kalium gebildet zu werden.

Ueber die Oxydation des Benzols.

Von L. Carius.

Bei Anstellung der früher von mir beschriebenen Reactionen der chlorigen Säure und des Benzols, verfuhr ich, in grösserem Massstabe wenigstens, stets so, dass die chlorige Säure aus der Oxydation von Benzol durch Chlorsäure ($ClH\Theta_3 - \Theta = ClH\Theta_2$)[1]) entstand. Während nun diese Entstehung der chlorigen Säure und die Producte ihrer Einwirkung auf das überschüssige Benzol sicher festgestellt wurden, ist es bisher nicht gelungen, das Oxydationsproduct des Benzols durch die Chlorsäure nachzuweisen. Ich habe angenommen, dasselbe sei die Benzensäure $\text{Ꞓ}_6H_4\Theta_2$, was in der That am wahrscheinlichsten ist, und dass diese unter Einfluss der vorhandenen Reagenten sofort weiter verändert würde, entweder in chlorhaltige Producte oder in Oxalsäure. Zur Entscheidung dieser Frage ist es aber nöthig, die Benzensäure selbst zu untersuchen, und da kein bisher angestellter Versuch dieselbe in reichlichem Masse und sicher rein darstellen liess, so habe ich versucht, sie durch Oxydation von Benzol mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure zu erhalten. Letzteres Oxydationsmittel wirkt auf Benzol überaus leicht ein; wie überhaupt die bisherige Annahme, das Benzol werde nicht leicht von Oxydationsmitteln angegriffen, ganz falsch ist, und wohl nur auf dessen geringer Löslichkeit in den angewandten Flüssigkeiten beruht.

Durch vorläufige Versuche fand ich, dass ein Verhältniss von 1 Thl. Wasser auf 5 Thl. Schwefelsäurehydrat das allein passende ist, da dann die Reaction schon in der Kälte vor sich geht. — Ferner musste sicher reines Benzol dargestellt werden, besonders da ich mich überzeugt hatte, dass das aus Benzoesäure dargestellte, auch nach wiederholtem Waschen mit Kali und Destillation, noch Spuren fremder Körper (Benzophenon?) enthält. Der einzige Weg, hierzu zu gelangen, ist längeres Erhitzen des Benzols mit alkoholischer Kalilösung, das abdestillirte und mit Wasser gewaschene Benzol ist rein.

Der Versuch der Oxydation muss in der Kälte ausgeführt werden, da man sonst sehr wenig Product erhält; es bildet sich dann nur wenig Kohlensäure. Das Gemenge von Schwefelsäure, schwefelsaurem Mangan und den Oxydationsproducten wird in Wasser gelöst, filtrirt und letztere der Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen. — In der ätherischen Lösung finden sich mehrere Körper vor; schüttelt man dieselbe mit Barythydrat, so erhält man ein in Wasser ganz unlösliches Baryumsalz einer noch nicht näher untersuchten leicht lös-

1) C = 12; O = 16.

lichen Säure und eine Lösung, welche andere Baryumsalze enthält. Diese lassen sich durch Krystallisation nicht trennen, und eine Trennung gelingt auch nur unter Anwendung grosser Mengen von Material, zunächst gestützt auf die Löslichkeit des darin enthaltenen *benzoesauren* Baryums in Alkohol. — *Benzoesäure* ist ein constantes Product der Oxydation von Benzol in der genannten Weise.

Der in Alkohol nicht lösliche Theil der Baryumsalze besteht vorzüglich aus dem Salze einer neuen Säure, *Oxybenzensäure*. Um diese rein zu erhalten, wird das Baryum aus den Salzen durch Schwefelsäure genau abgeschieden, die Lösung der Säure wiederholt im Wasserbade verdampft, und die Säure zuletzt längere Zeit auf 105—110° erwärmt, wodurch ein zweite kohlenstoffreichere Säure (Benzensäure?) verflüchtigt und so entfernt wird. Durch Umkrystallisiren erhält man endlich die Oxybenzensäure rein.

Oxybenzensäure ist zusammengesetzt entsprechend der Formel $C_6H_4O_3$, d. h. Benzensäure + 1 At. O, weshalb ich ihr auch diesen Namen gebe. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser (100 Th. Wasser lösen bei 21,5° 5 Th. Säure), krystallisirt in monoklinoedrischen Prismen, schmilzt bei 175° C. und destillirt bei etwa 250° unzersetzt, verdampft aber schon bei 120° in weissen Nebeln, welche *wenig* zum Husten reizen. Sie ist *zweibasisch*, besitzt aber eine grosse Neigung Verbindungen von neutralem und saurem Salz zu bilden, nach der Formel $C_6H_2Me_2O_3$, $C_6H_3MeO_3$ zusammengesetzt. In dem Verhalten ihrer Salze gleicht sie ausserordentlich der Benzoesäure oder noch mehr fast der Bernsteinsäure, da auch ihre Salze mit Calcium und Baryum in Wasser schwer löslich sind; ihr Aethyläther ist flüssig und riecht angenehm. Oxybenzensäure ist überaus beständig, sie wird nur durch die stärksten Oxydations- oder Reductionsmittel verändert. Salpetersäure scheint sie bei längerem Erhitzen unter gleichzeitiger Bildung eines Nitrokörpers in Oxalsäure (und vielleicht Bernsteinsäure) zu verwandeln. Durch Jodwasserstoff wird sie bei stärkerem Erhitzen zu *Benzol* reducirt:

$$C_6H_4O_3 + H_8 = C_6H_6 + (OH_2)_3;$$

ein Zwischenproduct, welches wohl Benzensäure sein würde, konnte bisher nicht sicher erhalten werden.

Die Salze der Oxybenzensäure werden bei vorsichtigem Erhitzen unter Bildung von kohlensaurem Salz, *wenig* Kohle und einer angenehm theerähnlich riechenden Flüssigkeit zersetzt; diese müsste, wenn die Oxybenzensäure sich der Salicylsäure analog verhielte, der Pentylalkohol C_6H_4O sein, was aber nicht der Fall zu sein scheint.

Mit Phosphorsuperchlorid liefert die Oxybenzensäure ein Chlorid, welches mit Wasser wieder in Oxybenzensäure und Chlorwasserstoff zerfällt.

Aus den Eigenschaften der Oxybenzensäure geht also hervor, dass sie den ihr der Zusammensetzung nach homologen Säuren, Salicylsäure u. s. w., nicht unmittelbar analog ist; die weitere Untersuchung muss ihre sogenannte Constitution erst zeigen.

Ausser dem genannten bildet sich bei der beschriebenen Oxy-

dation des Benzols noch ein wie es scheint aldehydartiger Körper und eine dritte Säure.

Die Entstehung von Benzoesäure durch Oxydation von Benzol ist offenbar analog der Synthese derselben aus Benzol und Chlorkohlenoxyd, nach Harnitz-Harnitzky, oder Brombenzol, Kohlensäure und Natrium, nach Kekulé, zu betrachten.

Ohne Zweifel ist es die Ameisensäure, welche als Zersetzungsproduct einfacherer Oxydationsproducte, Benzensäure u. s. w., auftretend, zu ihrer Bildung beiträgt:

$$ΘΘ,H,ΘH + Θ_6H_5H = ΘΘ,Θ_6H_5,ΘH + ΘH_2.$$

In der That ist auch die Bildung von Benzoesäure ausserordentlich reichlich, wenn man Benzol, Ameisensäure und verdünnte Schwefelsäure mit kleinen Mengen Mangansuperoxyd behandelt. Verschiedene Versuche, welche ich anstellte, um zu sehen, ob vielleicht Kohlensäure im Entstehungsmomente sich an Benzol addiren und so Benzoesäure entstehen könnte, gaben negative Resultate; so dass, da das Auftreten der Ameisensäure von mir schon nachgewiesen ist, die angegebene Reaction sicher gestellt ist.

Ausserdem ist diese neue Bildungsweise der Benzoesäure zu beachten, da bisher kein Fall bekannt war, wo durch blosse *Oxydation eines Kohlenwasserstoffes* eine Säure von *höherem* Kohlenstoffgehalte entstand, und da sie zur Vorsicht mahnt, die Producte der Oxydation eines Kohlenwasserstoffs zur Feststellung seiner sogenannten Constitution zu benutzen.

Da bei dem beschriebenen Versuche Benzoesäure auftritt, und Meissner und Shepard durch Oxydation von Benzoesäure mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure Bernsteinsäure erhalten haben, so hielt ich für nöthig, einen Versuch darüber anzustellen, ob die *Oxybenzensäure* auch durch Oxydation von Benzoesäure entstehen kann. — Dieser Versuch zeigte, dass das oben genannte Oxydationsgemisch von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure auf Benzoesäure in der Kälte fast gar nicht einwirkt (auf Benzol *sehr lebhaft*), dass aber, wenn die Oxydation durch Erwärmen stattfand, neben Kohlensäure eine reichliche Menge von *Oxybenzensäure*, aber *keine Bernsteinsäure* gebildet wird. Ob nun durch andere Oxydationsmittel Bernsteinsäure entsteht, ist noch zu versuchen.

Nach dem Mitgetheilten ist nun die wichtige Frage, ob es Säuren gebe, die zum Benzol in ähnlicher Beziehung stehen, wie Benzoe-, Salicylsäure u. s. w. zum Toluol u. s. w., sicher bejahend entschieden. Welcher Constitution dieselben sind, habe ich noch zu untersuchen, und zunächst bei der Oxybenzensäure, da diese nun leicht darzustellen ist.

Die Zusammensetzung der Oxybenzensäure, $C_8H_4O_3$, stimmt auf 0,2 Proc. C. und 0,37 Proc. H mit der der Phtalsäure überein; ähnlich die der gewöhnlichen Salze beider. Auch hielt ich für möglich, dass beide identisch seien, besonders da der Wasserstoffgehalt der analy-

sirten Präparate stets etwas zu hoch gefunden wurde, wenn sie nicht stark getrocknet waren, und habe diese Möglichkeit nur deshalb nicht erwähnt, weil die einzige Angabe über den Schmelzpunct der Phtalsäure diesen zu *120° C.* angiebt. — Ich habe nachträglich den Schmelzpunct der Phtalsäure bestimmt, er liegt bei *175° C.*, sowie ihre Löslichkeit, sie stimmt ebenso nahe mit der der Oxybenzensäure überein. — Es ist hiernach, und nachdem ich noch fand, dass die Oxybenzensäure in der Wärme ähnlich wie die Phtalsäure unter Abgabe von Wasser zerlegt wird, kaum noch ein Zweifel an der *Identität beider;* nur das Verhalten der Oxybenzensäure gegen JH und die Bildung eines Barymsalzes $C_6H_2Ba_2O_3$ scheinen dagegen zu sprechen, und bin ich mit weiterer Untersuchung darüber beschäftigt.

Nachdem ich gezeigt habe, dass durch Oxydation von Benzol Benzoesäure entstehen kann, ist es auch denkbar, dass ebenso Phtalsäure auftreten kann:

$$C_6H_6 + (CH_2O_2)_2 + O_2 = C_8H_6O_4 + (OH_2)_2$$

und $C_7H_6O_2 + CH_2O_2 + O = C_8H_6O_4 + OH_2$.

Marburg, im September 1867.

Ueber das Saponin (aus Gypsophilawurzel).

Von Fr. Rochleder.

(Akad. z. Wien. 56 [1867].)

Das Saponin ist entsprechend der Formel $C_{64}H_{54}O_{36}$ zusammengesetzt. Einige Analysen zeigen aber, dass dem Saponin kleine Mengen eines homologen Körpers $= C_{66}H_{56}O_{36}$ bisweilen beigemengt sein dürften. Bei vollkommener Spaltung zerlegt sich das Saponin in Sapogenin und Zucker nach folgendem Schema: $C_{64}H_{54}O_{36} + 4HO = \underset{\text{Sapogenin}}{C_{28}H_{22}O_4} + 3(C_{12}H_{12}O_{12})$.

Das Sapogenin ist sowohl in Aether als in Alkohol löslich. Die Lösung in Alkohol liefert bei langsamem, freiwilligem Verdunsten seidenglänzende, weisse, concentrisch gruppirte, nadelförmige Krystalle. Es löst sich in verdünnter, wässeriger Kalilösung und wird durch Zusatz von stärkerer Lauge als Kaliverbindung in weissen Flocken aus der Lösung abgeschieden. Mit weingeistiger Kalilösung zusammengebracht, löst es sich leicht auf; wenn die Kalilösung concentrirt war, bringt Wasser einen Niederschlag hervor. Wenn kein Ueberschuss von Kali vorhanden ist, entsteht kein Niederschlag durch Wasserzusatz. Das Sapogenin hat die Natur einer schwachen Säure und steht zum Caincigenin in demselben Verhältniss, wie die Essigsäure zum Aethylglycol.

Das Sapogenin, mit Kalihydrat und wenig Wasser in einer Silberschale erhitzt bis zur beginnenden Zersetzung, wird der Hauptmasse nach nicht verändert, während ein kleiner Theil zerstört wird unter Bildung einer braunen, schmierigen Substanz und fetten Säuren, von denen die Essigsäure die Hauptmasse ausmacht und Buttersäure am

Geruche zu erkennen ist. (Das Barytsalzgemenge gab 59,2 Proc. Baryt.) Das durch Salzsäure oder Schwefelsäure vom Kali abgeschiedene Sapogenin nach dem Waschen mit Wasser, durch Lösen in Aether und Krystallisiren aus Alkohol gereinigt, zeigt dieselbe Zusammensetzung wie das Sapogenin vor der Behandlung mit schmelzendem Kali, aber der Schmelzpunct der Substanz ist ein anderer geworden. Das mit Kali behandelte Sapogenin schmilzt bei 128° C., während das mit Kali nicht behandelte bei dieser Temperatur seinen Aggregatzustand nicht ändert. Wenn aus dem Saponin nur zwei Aequivalente Zucker abgeschieden werden, so entsteht das gelatinöse, dem Chinovin ähnliche Product $C_{40}H_{32}O_{14}$ nach folgendem Schema: $C_{64}H_{54}O_{36} + 2HO = C_{40}H_{32}O_{14} + 2(C_{12}H_{12}O_{12})$ (s. Akad. z. Wien 1862). Aus dieser Substanz kann ½ HO ausgetrieben werden. Ein zweites Product der Spaltung ist der Formel $C_{68}H_{54}O_{18}$ entsprechend zusammengesetzt. $C_{68}H_{54}O_{18} + 2HO = C_{12}H_{12}O_{12} + 2(C_{28}H_{22}O_{4})$. Das Verhalten dieser gelatinösen früher angeführten Substanz gegen Weingeist zeigt, dass es nicht ein Gemenge von dem Spaltungsproduct $C_{40}H_{32}O_{14}$ mit $C_{28}H_{22}O_{4}$ ist, denn das Sapogenin löst sich nur langsam und schwierig in kaltem, wasserhaltigem Weingeist auf, während $C_{40}H_{32}O_{14}$ darin leicht löslich ist. Der Körper $C_{68}H_{54}O_{18}$ löst sich in kaltem, wasserhaltigem Weingeist leicht auf. Oefters wurde beim Behandeln von Saponin mit Salzsäure ein Gemenge von $C_{40}H_{32}O_{14}$ und $C_{68}H_{54}O_{18}$ zu gleichen Aequivalenten erhalten. $C_{68}H_{54}O_{18} + C_{40}H_{32}O_{14} = C_{108}H_{86}O_{32}$. Das von Fremy aus Saponin dargestellte Spaltungsproduct, welches er Aesculinsäure nannte und welches von ihm mit der Formel $C_{52}H_{46}O_{24}$ bezeichnet wurde, ist offenbar $C_{52}H_{42}O_{24}$, entstanden aus Saponin nach dem Schema: $C_{64}H_{54}O_{36} = C_{52}H_{42}O_{24} + C_{12}H_{12}O_{12}$.

Wird Saponin[1]) mit wenig Weingeist übergossen und unter Zusatz von Stücken von Natriumamalgam dem Sonnenlichte ausgesetzt, so löst es sich schnell auf, und es scheiden sich dunkelgraue Flocken einer klebrigen Masse aus. Die Lösung, von dem Quecksilber abgegossen und von den grauen Flocken abfiltrirt, ist weingelb und giebt, mit wasserfreiem Alkohol versetzt, einen zähen und klebrigen Niederschlag, der sich bald an den Wandungen des Gefässes absetzt, so dass die alkoholische Flüssigkeit davon klar abgegossen werden kann. Im Wasserbade verdunstet, lässt der Weingeist ein Gemenge von Natronsalzen zurück, kohlensaures, essigsaures, mit Spuren von buttersaurem Natron. Der klebrige Niederschlag löst sich leicht in Wasser auf, und wird mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt. Diese Flüssigkeit im Wasserbade erwärmt, erstarrt bald zu einer kleisterartigen Masse, während Saponin durch verdünnte Schwefelsäure nur wenig bei 100° C. angegriffen wird. Dieser Kleister wurde im Wasser vertheilt, auf ein Filter gebracht und mit Wasser gewaschen um das schwefelsaure Natron und den Zucker zu entfernen. Die

1) So wie man es durch Erkalten des alkoholischen Decocts der Gypsophilawurzel erhält.

gewaschene, hellbräunliche Gelatine wurde in wasserfreiem Weingeist gelöst, mit rauchender Salzsäure versetzt, und unter öfterem Ersatz des verdunsteten Alkohols durch 10 Stunden im Wasserbade erhitzt. Dadurch wurde die Masse in Saponin und Zucker gespalten, welcher letztere wieder durch die Salzsäure weiter verändert wurde. Um das Sapogenin zu reinigen, wurde die alkoholische Lösung sammt dem herausgefallenen Sapogenin mit viel Wasser vermischt und auf dem Wasserbade in einer Schale erhitzt, um den meisten Weingeist zu verjagen. Die ausgeschiedene Masse des Sapogenins wurde nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, dann in Alkohol gelöst, dem etwas Aetzkalilösung zugesetzt war, und diese Lösung mit Wasser vermischt und auf dem Wasserbade der Weingeist verjagt und die wässrige Flüssigkeit eingeengt. Das ausgeschiedene, weisse Sapogeninkali wurde von der braunen Mutterlauge abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure zerlegt, das Chlorkalium durch Waschen mit Wasser entfernt. Das Sapogenin wurde hierauf in Aether gelöst, von wenigen unlöslichen Flocken abfiltrirt und der Aether von der Lösung abdestillirt. Der weisse Rückstand wurde in heissem Alkohol gelöst und die concentrirte Lösung in einem Kolben der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das reine Sapogenin auskrystallisirte. Die Wirkung des Natriumamalgam auf Saponin besteht demnach nicht in einer Veränderung des Sapogenin, sondern einerseits in der Umwandlung der das Saponin begleitenden Verunreinigungen in unlösliche Verbindungen und andererseits in einer Veränderung des Kohlehydrats, welches im Saponin an Sapogenin gebunden ist.

Untersuchungen über die Zusammensetzung der Maulbeerblätter in besonderer Beziehung auf die Seidenraupen-Krankheit. Von Dr. E. Reichenbach. — Ausgehend von der Ansicht, dass der Grund der in Europa mehrfach verheerend auftretenden, in China und Japan dagegen so gut wie ganz unbekannten Seidenraupen-Krankheit in der mangelhaften Ernährung in Folge des unrichtig oder ungenügend zusammengesetzten Futters zu suchen sei, hat Verf. verschiedene Sorten von Maulbeerblättern analysirt. Die Blätter waren solche, mit welchen die Raupen im Jahre 1866 gefüttert wurden. Sie stammten aus folgenden Orten und Ländern:

1. Von Verolanova, Provinz Brescia, in Italien; junges, kräftiges, saftig grünes Laub von 12 Cm. mittlerer Länge und 9,5 Cm. Breite.

2. Von Alais, Departement du Gard, in Frankreich; grosses, reifes Blatt, im Durchschnitt 15 Cm. lang, 12 Cm. breit.

3. Von Tortona im Piemontesischen; dreierlei äusserlich nicht zu unterscheidende Sorten; starke, reife, dunkelgrüne, nicht sehr grosse Blätter von 10 Cm. mittlerer Länge und 8 Cm. mittlerer Breite.

4. Aus Japan, zwei sehr ähnliche Sorten; lang, schmal, von kräftigem Aussehen, sehr entwickelt und vollständig ausgewachsen. Mittlere Länge 13 Cm., mittlere Breite 7 Cm.

5. Aus China; sehr grosses, gelblich grünes, starkes und festes, ausgewachsenes Blatt. Ein Blatt, welches noch nicht das grösste war, hatte 17 Cm. Länge und 13,5 Cm. Breite.

Die Ergebnisse seiner Analysen stellt Verf. in folgenden drei Tabellen zusammen:

Tabelle I.

Benennung der Sorte:	100 Theile trockene Blätter enthalten:		100 Theile kohlefreie Asche enthalten:										
	N	Asche	KO	NaO	CaO	MgO	PO_5	SiO_2	SO_3	CO_2	Fe_2O_3	Cl	NaCl
Japan Nr. I	3,23	12,59	22,38	1,76	28,28	5,48	5,96	30,65	1,65	6,17	0,72	1,55	2,54
Japan Nr. II	3,36	13,58	23,04	1,23	28,23	5,36	5,15	31,06	1,94	4,46	0.81	1,73	2,85
China	3,13	13,53	22,74	0,52	26,59	7,29	4,68	33,56	1,48	3,89	0,86	2,84	4,67
Piemont (Tortona) Nr. I	2,34	14,17	21,55	0,77	31,91	3,31	3,54	29,75	1,59	11,42	0,98	0,86	1,40
ditto Nr. II	2,34	14,45	14,76	1,45	32,12	3,19	3,14	33,64	1,71	10,58	0,83	1,12	1,83
ditto Nr. III	2,49	14,67	14.99	0,71	32,99	2,79	3,94	32,31	1,43	8,43	1,75	0,91	1,49
Alais, Departement du Gard	2,38	11,96	23,65	2,35	34,48	3,75	4,46	17,28	2,11	14,77	0,92	1,29	2,11
Brescia	3,36	11,34	22,26	1,24	28,94	5,70	7,26	24,26	2,74	6,21	0,80	1,29	2,11

Tabelle II.

Benennung der Sorte:	100 Theile trockene Blätter enthalten CO_2-freie Asche.	100 Theile kohle- und kohlensäurefreie Asche enthalten:									
		KO	NaO	CaO	MgO	PO_5	SiO_2	SO_3	Fe_2O_3	Cl	NaCl
Japan Nr. I	11,81	23,85	1,87	30,13	5,84	6,35	32,66	1,75	0,76	1,65	2,71
Japan Nr. II	12,97	24,11	1,28	29,54	5,61	5,39	33,24	2,03	0,84	1,81	2,99
China	13,01	23.66	0,54	27,66	7,58	4,86	34,91	1,53	0,89	2,95	4,86
Piemont (Tortona) Nr. I	12,65	24,10	0,86	36,02	3,96	3,99	33,58	1,79	1,10	0,97	1,59
ditto Nr. II	12,95	16,50	1,62	35,92	3,56	3,51	37,62	1,91	0,92	1,25	2,05
ditto Nr. III	13,43	16,39	0,77	36,02	3,04	4,30	35,27	1,56	1,91	0,99	1,63
Alais, Departement du Gard	10,19	27,74	2,75	40,45	4,39	5,23	20,27	2,47	1,08	1,51	2,48
Brescia	10,63	23,73	1,32	30,85	6,07	7,74	25,86	2,92	0,85	1,37	2,25

Tabelle III.

In 100 Pfund trockenen Blättern frassen die Raupen:	N	Protëin	CO_2-freie Asche	KO	CaO	MgO	PO_5	SiO_2	NaCl
In Japan (I)	32,3	201	125,9	30,02	37,93	7,35	7,99	41,11	3,41
„ (II)	33,6	210	135,8	32,74	40,11	7,61	7,31	45,13	4,06
In China	31,3	195	135,3	32,01	37,42	10,25	6,57	47,23	6,57
In Piemont (I)	23,4	146	141,7	34,14	51,04	5,61	5,65	47,58	2,25
„ (II)	23,4	146	144,5	23,84	51,90	5,14	5,07	54,36	2,96
„ (III)	24,9	155	146,7	24,04	52,84	4,45	6,30	51,74	2,39
In Alais	23,8	148	119,6	33,17	48,37	5,25	6,25	24,24	2,96
In Brescia	33,6	210	113,4	26,90	34,98	6,88	8,77	29,32	2,55

Bezüglich der chemisch-physiologischen Schlüsse, die Verf. an seine Analysen anknüpft, verweisen wir auf die Originalabhandlung.

(Ann. Ch. Pharm. 143, 83.)

Interpretation der Ergebnisse von Frankland's und Duppa's synthetischen Untersuchungen über Aether. Von H. Kolbe. — Arbeiten, welche für die theoretische Chemie von so eminenter Bedeutung sind, wie Frankland's und Duppa's vor zwei Jahren veröffentlichte Untersuchungen über Aether (Ann. Ch. Pharm. 138, 204 u. 328), verdienen vor allen andern von verschiedenen wissenschaftlichen Standpuncten aus beleuchtet und interpretirt zu werden.

Ich selbst fühle mich hierzu um so mehr veranlasst, weil ich Frankland's Ansichten über die chemische Constitution der durch Einwirkung von Natrium und den Jodalkylen[1]) auf Essigäther entstehenden Verbindungen von Anfang an nicht habe theilen können; ich wünsche damit zugleich zu weiteren Discussionen über diesen so interessanten Gegenstand den Anstoss zu geben.

Frankland und Duppa haben Essigäther und Natrium auf einander einwirken lassen und die Producte mit Jodäthyl behandelt. Sie haben dabei zwei Gruppen zusammengesetzter Aether erhalten, deren eine diejenigen beiden Aether umfasst, welche mono- und di-äthylirte Essigsäure enthalten. Ihre Entstehung aus Jodäthyl und den durch Einwirkung von Natrium auf Essigäther gebildeten Mono- und Di-Natriumessigäthern wird durch folgende Gleichungen leicht interpretirt.

$$C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Na\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.C_4H_5O + C_4H_5J = C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.C_4H_5O + NaJ$$

Natrium-Essigäther — Aethylessigäther (Buttersäureäther)

$$C_2\left\{\begin{matrix}H\\Na_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.C_4H_5O + 2C_4H_5J = C_2\left\{\begin{matrix}H\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.C_4H_5O + 2NaJ$$

Dinatriumessigäther — Diäthylessigäther (Isocapronsäureäther)

Etwas complicirter ist die Bildungs- und Zersetzungsweise der zweiten Gruppe, nämlich derjenigen Producte, welche Frankland und Duppa äthylaceton-kohlensaures und diäthylaceton-kohlensaures Aethyl nennen, und deren Entstehung sie durch folgende Gleichungen interpretiren.

---

1) Alkyl i. e. Alkoholradical.

$$4\mathrm{C}_2\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}_3\\ \Theta\\ \Theta\,\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\end{array}\right. + \mathrm{Na}_2 = 2\mathrm{C}_4\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}_3\\ \hline \Theta\\ \hline \mathrm{Na}\\ \mathrm{H}\\ \hline \Theta\\ \Theta\,\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\end{array}\right. + 2\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\Theta\mathrm{H} + \mathrm{H}_2$$

Essigäther — Natraceton-kohlensaures Aethyl. — Alkohol

$$\mathrm{C}_4\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}_3\\ \hline \Theta\\ \hline \mathrm{Na}\\ \mathrm{H}\\ \hline \Theta\\ \Theta\,\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\end{array}\right. + \mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\mathrm{J} = \mathrm{C}_4\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}_3\\ \hline \Theta\\ \hline \mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\\ \mathrm{H}\\ \hline \Theta\\ \Theta\,\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\end{array}\right. + \mathrm{NaJ}$$

Natracetonkohlens. Aethyl — Aethylacetonkohlens. Aethyl

ferner:

$$2\mathrm{C}_2\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}_3\\ \hline \Theta\\ \Theta\,\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\end{array}\right. + \mathrm{Na}_2 = \mathrm{C}_4\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}_3\\ \hline \Theta\\ \hline \mathrm{Na}_2\\ \hline \Theta\\ \Theta\,\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\end{array}\right. + \mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\Theta\mathrm{H} + \mathrm{H}_2$$

Essigäther — Dinatracetonkohlensaures Aethyl

$$\mathrm{C}_4\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}_3\\ \hline \Theta\\ \hline \mathrm{Na}_2\\ \hline \Theta\\ \Theta\,\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\end{array}\right. + 2\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\mathrm{J} = \mathrm{C}_4\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}_3\\ \hline \Theta\\ \hline (\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5)_2\\ \hline \Theta\\ \Theta\,\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\end{array}\right. + 2\mathrm{NaJ}$$

Dinatracetonkohlensaures Aethyl — Diäthylacetonkohlensaures Aethyl.

Den in diesen Formeln und Namen ausgedrückten Vorstellungen über die Natur der betreffenden Verbindungen kann ich nicht beipflichten. Jene, äthylacetonkohlensaures und diäthylacetonkohlensaures Aethyl genannte Verbindungen haben jedenfalls eine viel einfachere Zusammensetzung, als Fr. und D. ihnen zuschreiben, und auch ihre Entstehungsweise ist meines Erachtens nicht so, wie Fr. und D. sich vorstellen.

Bei Einwirkung äquivalenter Mengen von Natrium und Essigäther entstehen zunächst neben einander Mono-, Di- und Tri-Natriumessigäther und ein Theil Essigäther bleibt unverändert. Dieser Essigäther tritt mit den beiden letztgenannten Verbindungen bei allmälig auf 130° C. steigender Temperatur in zersetzende Wechselwirkung, wobei unter Bildung von Natriumalkoholat zwei einfach acetylirte Essigäther entstehen im Sinne folgender Gleichungen:

$$\mathrm{C}_2\left\{\begin{array}{c}\mathrm{H}\\ \mathrm{Na}_2\end{array}\right\}[\mathrm{C}_2\mathrm{O}_2]\mathrm{O.C}_4\mathrm{H}_5\mathrm{O} + (\mathrm{C}_4\mathrm{H}_3\mathrm{O}_2)\mathrm{O.C}_4\mathrm{H}_5\mathrm{O}^{1)} = \mathrm{C}_2\left\{\begin{array}{c}\mathrm{H}\\ \mathrm{Na}\\ \mathrm{C}_4\mathrm{H}_3\mathrm{O}_2\end{array}\right\}[\mathrm{C}_2\mathrm{O}_2]\mathrm{O.C}_4\mathrm{H}_5\mathrm{O} + \mathrm{C}_4\mathrm{H}_5\mathrm{O.NaO}$$

Dinatriumessigäther — Essigäther — Aceto-Natrium-Essigäther — Natriumäthylat

$$(\mathrm{C}_2\mathrm{Na}_3)[\mathrm{C}_2\mathrm{O}_2]\mathrm{O.C}_4\mathrm{H}_5\mathrm{O} + (\mathrm{C}_4\mathrm{H}_3\mathrm{O}_2)\mathrm{O.C}_4\mathrm{H}_5\mathrm{O} = \mathrm{C}_2\left\{\begin{array}{c}\mathrm{Na}_2\\ \mathrm{C}_4\mathrm{H}_3\mathrm{O}_2\end{array}\right\}[\mathrm{C}_2\mathrm{O}_2]\mathrm{O.C}_4\mathrm{H}_5\mathrm{O} + \mathrm{C}_4\mathrm{H}_5\mathrm{O.NaO}$$

Trinatriumessigäther — Essigäther — Aceto-Dinatrium-Essigäther — Natriumäthylat

---

1) Ich wähle hier die einfachere nicht weiter aufgelöste Formel der Essigsäure.

(Wenn der Mononatriumessigäther beim Erhitzen mit Essigäther eine gleiche Umwandlung erfährt, so wird sich unter den Producten auch Aceto-Essigäther: $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.C_4H_5O$ finden müssen).

Jener Aceto-Natrium- und Aceto-Dinatriumessigäther erleiden bei späterer Behandlung mit Jodäthyl die nämliche Zersetzung, wie die ihnen beigemengten Natrium- und Dinatriumessigäther, es resultiren die beiden Verbindungen: Aceto-Aethylessigäther und Aceto-Diäthylessigäther, d. h. die Aether einer Essigsäure, in deren Methyl im ersten Falle zwei Wasserstoffatome, und zwar das eine durch Acetyl, das andere durch Aethyl, im zweiten Falle alle drei Wasserstoffatome, nämlich eins durch Acetyl und die beiden andern durch Aethyl substituirt sind, wie folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$\underset{\text{Aceto-Natriumessigäther}}{C_2\left\{\begin{matrix}H\\Na\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.C_4H_5O} + C_4H_5J = \underset{\text{Aceto-Aethylessigäther.}}{C_2\left\{\begin{matrix}H\\C_4H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.C_4H_5O} + NaJ$$

$$\underset{\text{Aceto-Dinatriumessigäther}}{C_2\left\{\begin{matrix}Na\\Na\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.C_4H_5O} + 2C_4H_5J = \underset{\text{Aceto-Diäthylessigäther.}}{C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.C_4H_5O} + 2NaJ$$

Dieser Interpretation gemäss ist Frankland's und Duppa's äthylacetonkohlensaures Aethyl nichts anderes als Essigäther, worin ein Atom Acetyl und ein Atom Aethyl zwei Atome Wasserstoff ersetzen, und das diäthyl-acetonkohlensaure Aethyl ist Essigäther, welcher ein Atom Acetyl und zwei Atome Aethyl an Stelle von drei Wasserstoffatomen enthält.

Die Zersetzung, welche die in jenen beiden Verbindungen enthaltenen Säuren durch Kochen mit Barytwasser erleiden, ist in ihrem normalen Verlauf und hinsichtlich der typischen Natur der resultirenden Producte denjenigen Umwandlungen ganz conform, welche unter gleichen Verhältnissen die Trichloressigsäure, und welche beim Erhitzen mit Barythydrat die Essigsäure selbst erfährt. In allen diesen Fällen entstehen unter Abspaltung von Kohlensäure einander ähnlich constituirte Producte, nämlich Methol (Grubengas) und verschiedene Derivate desselben, wofür folgende Gleichungen einfache symbolische Ausdrücke geben:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{(C_2H_3)[C_2O_2]O.HO} + 2BaO = 2BaO.C_2O_4 + \underset{\text{Methol}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2}$$

$$\underset{\text{Trichloressigsäure}}{(C_2Cl_3)[C_2O_2]O.HO} + 2BaO = 2BaO.C_2O_4 + \underset{\text{Trichlormethol (Chloroform)}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}C_2}$$

$$\underset{\text{Aceto-Aethylessigäther}}{C_2\left\{\begin{matrix}H\\C_4H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.C_4H_5O} + 2(BaO.HO) = 2BaO.C_2O_4 + \underset{\text{Aceto-äthylirtes Methol.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\C_4H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}C_2} + C_4H_5O.HO$$

$$\underset{\text{Aceto-Diäthylessigäther}}{C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.C_4H_5O} + 2(BaO.HO) = 2BaO.C_2O_4 + \underset{\text{Aceto-Diäthylmethol.}}{\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}C_2} + C_4H_5O.HO$$

Frankland und Duppa zählen die beiden letzteren Producte, das Aceto- Aethyl- und Aceto-Diäthylmethol, zu der Classe der Acetone, und nennen sie das eine äthylirtes, das andere diäthylirtes Aceton. Sie drücken deren Beziehungen zum Aceton durch folgende Formeln aus:

$$\left\{\begin{matrix} \Theta\Theta H_3\Theta \\ \Theta H_3 \end{matrix}\right. \quad \left\{\begin{matrix} \Theta(\Theta H_3)\Theta \\ \Theta(\Theta_2H_5)H_2 \end{matrix}\right. \quad \left\{\begin{matrix} \Theta\Theta H_3\Theta \\ \Theta(\Theta_2H_5)_2H \end{matrix}\right.$$

Aceton — äthylirtes Aceton — diäthylirtes Aceton.

Als Acetone kann ich nur die Körper anerkennen, welche das nämliche zweiwerthige Radical $[C_2O_2]$ als Stammradical enthalten, das in der Kohlensäure, den Aldehyden und den zugehörenden Säuren functionirt, und welche dieses Stammradical mit zwei Atomen gleicher oder verschiedener Alkoholradicale verbunden enthalten.

Dieser Auffassung gebe ich durch folgende Formel des Acetons der Essigsäure den entsprechenden symbolischen Ausdruck.

$$\text{Aceton} = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]$$

Aethylirtes Aceton, welches durch trockne Destillation einer Mischung gleicher Atome von essigsaurem und buttersaurem Kali, oder durch Behandlung von Buttersäurechlorid mit Methylzink entsteht, hat die in folgender Formel sich aussprechende Zusammensetzung:

$$\text{Wirkliches Monoäthylaceton:} \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}[C_2O_2].$$

Diäthylaceton, durch Einwirkung von Methylzink auf Isocaproylchlorid zu erhalten =

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2\left\{\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}[C_2O_2]$$

und die zweifach äthylirte isomere Verbindung, welche sich unter den Producten der trocknen Destillation von buttersaurem Kalk finden muss, wie auch durch Einwirkung von Propylzink auf Buttersäurechlorid entstehen wird:

$$\left.\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right. \\ C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}[C_2O_2] = \left.\begin{matrix} C_6H_7 \\ C_6H_7 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]$$

sind den vorstehenden Formeln entsprechend zusammengesetzt.

Wie das einfach und zweifach äthylirte Aceton mit dem aceto-äthylirten und aceto-diäthylirten Methol bloss isomer sind, so correspondirt dem gewöhnlichen Aceton das isomere Aceto-Methol, d. h. Methol, worin Acetyl die Stelle von einem Atom Wasserstoff einnimmt.

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ (C_2H_3)C_2O_2 \end{matrix}\right\}C_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]$$

Acetomethol — Aceton

Ich erwarte hier den Einwurf zu hören, welcher mir mündlich wiederholt gemacht ist, jenes Acetomethol und das Aceton seien identisch. Dies mag allerdings bei oberflächlicher Betrachtung so scheinen, da beide Verbindungen zweimal die Bestandtheile von Methyl und einmal das Kohlensäureradical: C_2O_2 enthalten. Bekanntlich sind jedoch zwei Verbindungen, welche dieselben näheren Bestandtheile haben, darum doch nicht identisch. Sie sind verschieden, wenn diese unter sich gleichen näheren Bestandtheile verschiedene Functionen haben, d. h. in verschiedener Verbindungsweise darin vorhanden sind.

Kein Beispiel lässt diese Verschiedenheit deutlicher erkennen als der essigsaure Aethyläther: $C_4H_5O.(C_2H_3)[C_2O_2]O$ und der isomere propionsaure Methyläther: $C_2H_3O.(C_4H_5)[C_2O_2]O$.

Das Aceton und das Acetomethol führen beide, als gemeinschaftliches primitives Stammradical, den vierwerthigen Kohlenstoff: C_2. Im ersteren ist dieses Stammradical mit zwei Atomen Sauerstoff und zwei Atomen Methyl, im letztern mit drei Atomen Wasserstoff und einem Atom Acetyl verbunden. Diese handgreifliche Verschiedenheit beider Verbindungen ist viel grösser als bei vielen anderen isomeren Körpern, z. B. als bei den genau dieselben näheren Bestandtheile enthaltenden Substanzen, die Amidoessigsäure: $C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ H_2N \end{matrix} \right\} [C_2O_2]HO_2$ und das Glycolamid: $\left. \begin{matrix} C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$.

Eine andere Frage ist die, ob das Acetomethol und jene beiden äthylirten Aceto-Methole Bestand haben, oder ob sie sich bei ihrer Bildung in die isomeren Acetone umsetzen, ähnlich wie cyansaures Ammoniak und Carbamid sich in den isomeren Harnstoff verwandeln.

Die Annahme der Umwandlung der acetylirten Methole in die isomeren Acetone gewinnt einige Unterstützung durch die von Frankland und Duppa beobachtete Fähigkeit derselben, sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen zu vereinigen, welche Eigenschaft übrigens ausser den Acetonen und Aldehyden wohl auch noch andere Körperclassen besitzen mögen. Um hier zu einem endgültigen Resultate zu kommen, wird es nöthig sein, die Eigenschaften und das chemische Verhalten der aus den aceto-äthylirten Essigäthern durch Kochen mit Barytwasser entstehenden Producte mit denen der aus Buttersäurechlorid und Isocaproylchlorid mittelst Methylzink zu gewinnenden Körper genau zu vergleichen.

Nachdem man sich überzeugt hatte, dass die Milchsäure, Salicylsäure u. a., welche früher von Vielen für zweibasische Säuren gehalten wurden, weil darin zwei Atome Wasserstoff durch Metalle und andere Radicale vertreten werden können, doch nur einbasische Säuren sind, und dass in gleicher Weise die Weinsäure auch bloss zweibasisch ist, obgleich darin mehr als zwei Atome Wasserstoff substituirbar sind, hat man es für nöthig und zweckmässig erachtet, durch eine besondere Bezeichnung kurz auszudrücken, wie viele durch Metalle und zusammengesetzte Radicale vertretbare Wasserstoffatome in solchen Säuren enthalten sind.

In diesem Sinne hat man die einbasische Milchsäure und Salicylsäure als zweiatomige Säuren bezeichnet, die einbasische Gallussäure und die zweibasische Weinsäure vieratomige Säuren genannt.

Ich habe den Werth dieser Bezeichnungsweise nie verstanden und darum auch nie davon Gebrauch gemacht. Denn ob in einer einbasischen Säure ausser dem einen sog. basischen Wasserstoffatom noch eins, zwei oder mehrere derselben durch andere Radicale substituirt werden, hängt davon ab, wie weit der experimentirende Chemiker diese Substituirungen zu treiben vermag, und so kann es geschehen, dass eine einbasische Säure, die heute als ein- oder zweiatomig gilt, morgen dreiatomig und noch später vier- oder mehratomig ist.

Die Werthlosigkeit oder mindestens die Unbestimmtheit der die Atomigkeit der Säuren betreffenden Angaben tritt in Franklands und Duppa's Entdeckung der Natriumessigäther recht deutlich zu Tage. Nachdem jetzt Fr. und D. nachgewiesen haben, dass ausser dem einen basischen Wasserstoff der Essigsäure auch noch andere und wahrscheinlich alle vier Wasserstoffatome durch Natrium ersetzt werden können, muss man consequenter Weise die Essigsäure als zwei-, drei- oder vieratomige Säure hinstellen.

Ich vermag nicht zu verstehen, welchen Werth es hat, wenn man genöthigt ist, die Säuren im Range ihrer Atomität nach und nach avanciren zu lassen, und erachte es daher für zeitgemäss, von der Atomität der Säuren als besondere Eigenschaft endlich zu abstrahiren.

Ueber die Sulfosäuren des Phenols.

Von Aug. Kekulé.

I. *Nitrophenolsulfosäure* (Belg. Akad. 3. Aug. 1867). Vor einiger Zeit habe ich die Ansicht zu begründen gesucht, die bei Einführung von Schwefelsäure auf Phenol entstehenden Säuren (die sog. Phenyloxydschwefelsäure) seien den wahren Substitutionsproducten analoge Sulfoderivate des Phenols. Ich habe gezeigt, dass in der Phenolparasulfosäure sowohl als in der Phenolmetasulfosäure ein Atom Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten werden kann, ohne dass die Verbindungen dadurch den Character der Säuren verlieren. Es zeigt dies deutlich, dass der des doppelten Austausches fähige Wasserstoff des Phenols bei der Bildung der Sulfosäuren nicht angetastet wird, dass vielmehr der saure Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$ neben dem Wasserrest ΘH in das Radical selbst, d. h. in den vom Benzol herrührenden Rest C_6H_5 eintritt.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit meiner Ansichten über die Constitution der Sulfosäuren ergiebt sich aus der chemischen Natur der vom Nitrophenol sich herleitenden Sulfosäure. Das Nitrophenol ist bekanntlich eine wohlcharacterisirte Säure; durch den Eintritt der Nitrogruppe ist der an Sauerstoff gebundene Wasserstoff leichter durch Metalle ersetzbar geworden, als er es im Phenol selbst war. Diese Eigenschaft muss sich natürlich in der aus Nitrophenol entstehenden Sulfosäure wieder finden. Die Nitrophenolsulfosäure muss also zweibasisch sein; sie muss sowohl den Wasserstoff des Schwefelsäurerestes als auch den Wasserstoff des Hydroxyls mit Leichtigkeit gegen Metalle austauschen.

Die Nitrophenolsulfosäure entsteht mit ausnehmender Leichtigkeit. Man hat nur nöthig die flüchtige Modification des Nitrophenols mit rauchender Schwefelsäure zusammen zu stellen und zuletzt einige Zeit gelinde zu erwärmen. Man löst das krystallinische Product in warmem Wasser, lässt erkalten und filtrirt. Man entfernt so die grösste Menge des unangegriffenen Nitrophenols, welches in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist; das in der Lösung verbleibende Nitrophenol verflüchtigt sich während der weiteren Verarbeitung. Da das neutrale Bleisalz und das neutrale Barytsalz der Nitrophenolsulfosäure selbst in siedendem Wasser sehr wenig löslich sind, so ist es nicht geeignet die Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei oder kohlensaurem Baryt zu sättigen. Man erhitzt vielmehr zum Sieden und trägt dann so viel kohlensaures Blei oder kohlensauren Baryt ein, dass alle freie Schwefelsäure ausgefällt ist; oder man neutralisirt so weit bis die blassgelbe Flüssigkeit eine tief orangegelbe Farbe annimmt. Diese Farbeveränderung zeigt, dass die gebildete Sulfosäure zur Hälfte gesättigt, dass sie in leicht lösliches saures Salz übergeführt worden ist und dass sich das orangerothe neutrale Salz zu bilden beginnt. Man filtrirt, entfernt aus der Lösung das Blei oder den Baryt durch Schwe-

felwasserstoff oder durch Schwefelsäure, und stellt dann das neutrale Natronsalz dar, welches sich durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit zur Reinigung sehr eignet.

Die freie *Nitrophenolsulfosäure* wird am besten durch Versetzung des Barytsalzes mittelst Schwefelsäure dargestellt. Sie ist in Wasser und in Alkohol leicht und auch in Aether etwas löslich. Die heisse wässrige Lösung liefert beim Erkalten platte Nadeln, durch freiwillige Verdunstung erhält man lange, platte Prismen. Die Krystalle sind blassgelb; sie schmelzen bei 51,5°; ihre Formel ist: $C_6H_3(NO_2).OH.SO_3H + 3H_2O$. Sie verwittern schon bei gewöhnlicher Temperatur; die trockne Säure schmilzt bei 122°. Die Nitrophenolsulfosäure ist zweibasisch.

Das *Binatrium-Nitrophenolsulfat* ist in Wasser sehr löslich und wird auch von verdünntem Alkohol leicht, von absolutem nur wenig gelöst. Es krystallisirt mit ausnehmender Leichtigkeit und bildet grosse, prachtvoll ausgebildete und stark glänzende Prismen, etwa von der Farbe des sauren chromsauren Kalis. Die Krystalle sind: $C_6H_3(NO_2).ONa.SO_3Na + 3H_2O$.

Setzt man zur concentrirten Lösung dieses Salzes Essigsäure, so scheidet sich das *Mononatriumsalz* als blassgelbes, krystallinisches Pulver aus. Es ist weit weniger löslich als das Binatriumsalz und krystallisirt mit derselben Leichtigkeit wie dieses in Form prachtvoller Prismen, von hohem Diamantglanz und von der Farbe des gelben Blutlaugensalzes. $C_6H_3(NO_2).OH.SO_3Na + 3H_2O$.

Die Kalisalze der Nitrophenolsulfosäure sind ebenfalls leicht krystallisirbar, aber sie bilden nie grosse Krystalle. Das *Bikalium-Nitrophenolsulfat*: $C_6H_3(NO_2).OK.SO_3K + H_2O$, bildet orangerothe Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen. Das *Monokaliumsalz*: $C_6H_3(NO_2).OH.SO_3K$ ist weniger löslich; es bildet blassgelbe, seideglänzende Nadeln.

Salzsäure und Schwefelsäure verhalten sich gegen die Lösungen des Binatrium- und des Bikaliumsalzes genau wie Essigsäure: sie erzeugen, selbst wenn man sie in starkem Ueberschuss anwendet, krystallinische Niederschläge der sauren Salze.

Das neutrale Barytsalz und das neutrale Bleisalz der Nitrophenolsulfosäure sind, wie schon erwähnt, in Wasser wenig löslich. Sie werden durch Fällung in Form gelber krystallinischer Niederschläge erhalten. Aus heissen Flüssigkeiten setzen sie sich in ziegelrothen, grösseren Krystallen ab. Das saure Barytsalz ist ziemlich löslich; es kann in wohlausgebildeten Krystallen erhalten werden: $[C_6H_3(NO_2).OH.SO_3]_2\overset{''}{B}a + H_2O$.

Auch die nicht flüchtige Modification des nitrirten Phenols, das Orthonitrophenol (Isonitrophenol) erzeugt eine Sulfosäure.

II. *Verhalten der Phenolsulfosäuren gegen schmelzendes Kali.* **Die Benzolsulfosäure erzeugt, wie ich vor Kurzem mitgetheilt habe, beim Schmelzen mit Kalihydrat leicht Phenol:**

$$\Theta_6H_5.S\Theta_3K + KH\Theta = \Theta_6H_5.\Theta H + S\Theta_3K_2$$

Benzolsulfosaures Kali. Phenol. Schwefligsaures Kali.

Die Reaction kann wohl kaum anders als in folgender Weise gedeutet werden: der von der Schwefelsäure herrührende Rest $S\Theta_3H$, der bei Bildung der Benzolsulfosäure ein Atom Wasserstoff des Benzols vertreten hatte, wird gegen den vom Wasser herrührenden Rest ΘH des Kalihydrats ausgewechselt. Man kann es schrittweise verfolgen wie das Benzol durch Eintritt des Wasserrestes ΘH in Phenol übergeht.

Dieselbe Reaction kann auch für die Sulfosäuren des Phenols verwirklicht werden. Beide Modificationen der Phenolmonosulfosäure tauschen beim Schmelzen mit Kalihydrat den Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$ gegen den Wasserrest ΘH aus. Man erhält natürlich Benzolderivate, welche zweimal den Wasserrest ΘH enthalten:

$$\Theta_6H_4\begin{cases}\Theta H\\ S\Theta_3K\end{cases} + KH\Theta = \Theta_6H_4\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\end{cases} + S\Theta_3K_2$$

Phenolsulfosaures Kali. Bihydroxylbenzol. Schwefligs. Kali.

Die Phenolmetasulfosäure erzeugt Brenzcatechin, aus der Phenolparasulfosäure wird Resorcin gebildet. Das Brenzcatechin kann auf diesem Wege leicht dargestellt und leicht rein erhalten werden. Anders verhält es sich mit dem Resorcin. Zunächst scheint die Zersetzung der phenolparasulfosauren Salze weniger glatt zu verlaufen als die der phenolmetasulfosauren Salze; und dann setzen auch die Eigenschaften des Resorcins der Reindarstellung beträchtliche Schwierigkeiten entgegen. Es ist mir in der That bis jetzt nicht gelungen auf diesem Wege eine für die Analyse hinreichende Menge von Resorcin darzustellen, aber die Eigenschaften des Productes lassen über seine Natur wohl keinen Zweifel.

Dieses Verhalten der beiden Modificationen der Phenolmonosulfosäure liefert einen neuen Beweis für die Richtigkeit meiner Ansichten über die Constitution dieser Säuren. Da nämlich die Sulfogruppe der Phenolsulfosäuren sich genau so verhält wie die Sulfogruppe der Benzolsulfosäure, so kann wohl mit Sicherheit angenommen werden, dass sie, wie diese, ein Atom Wasserstoff des Benzolkerns ersetzt.

Auch von anderem Gesichtspuncte noch ist das erwähnte Verhalten der Phenolmonosulfosäuren von Interesse. Es gestattet nämlich die beiden bis jetzt bekannten Modificationen dieser Säure in zwei der der Theorie nach möglichen drei Reihen der Biderivate des Benzols einzuordnen. Es zeigt, dass die Phenolparasulfosäure dem Resorcin entspricht, während die Phenolmetasulfosäure die zwei Seitenketten an denselben Orten enthält, an welchen die beiden Hydroxylgruppen des Brenzcatechins befindlich sind. Diese Beziehungen hatten mich schon in meiner früheren Mittheilung veranlasst, die beiden Modificationen der Phenolmonosulfosäure als Phenolparasulfosäure und Phenolmetasulfosäure zu unterscheiden.

Die Entdeckung der Umwandlung, welche die Sulfosäuren unter dem Einfluss des schmelzenden Kalihydrates erleiden, gestattet ausserdem noch eine Bemerkung allgemeinerer Art, die mir nicht ganz ohne Interesse scheint. Die Reaction wurde vor einigen Monaten gleichzeitig von Würtz und von mir aufgefunden (diese Zeitschr. N. F. 3, 299 u. 300); wir kamen überein unsere Resultate in derselben Sitzung der Pariser Academie mitzutheilen (8. April). In der nächstfolgenden Zitzung verlangte Dusart (s. diese Zeitschr. N. F. 3, 351) die Eröffnung eines versiegelten Briefes, den er den 20. März 1864 eingereicht hatte. Der Brief wurde während der Sitzung geöffnet; er enthielt eine Notiz über ein neues Verfahren zur Darstellung der Phenole. Der Autor beschrieb unter Anderem die Bildung des gewöhnlichen Phenols bei Einwirkung von schmelzendem Kali auf Benzolsulfosäure.

Ich gebe diese Details, damit kein Zweifel darüber bleibe, dass drei Chemiker gleichzeitig, oder wenigstens unabhängig von einander, dieselbe Reaction aufgefunden haben.

Drei Chemiker finden also dieselbe Thatsache, und zwar nicht durch Zufall, sondern gestützt auf theoretische Betrachtungen. Das Resultat ist dasselbe; sind es auch die Betrachtungen, durch welche die Versuche veranlasst wurden? Man wird leicht sehen, dass dies nicht der Fall ist.

Ich hatte meinerseits die Sulfosäuren mit den wahren Substitutionsproducten verglichen. Da diese ihr Chlor, Brom oder Jod gegen den Wasserrest auszutauschen vermögen, so war ich zu der Ansicht gekommen, auch jene müssten den Schwefelsäurerest gegen die Hydroxylgruppe auswechseln können. Der Versuch gab das gewünschte Resultat, und ich wurde so in der Ansicht, die ich mir über die Constitution der Sulfosäuren gebildet hatte, bestärkt.

Würtz bezeichnete die Benzolsulfosäure mit dem, wie ich jetzt glaube, sehr ungeeigneten Namen „phenylschweflige Säure". Er wurde so zu der Vermuthung geführt, sie müsse sich, wie andere Aethersäuren, durch Verseifung in ihre Generatoren spalten lassen. Die Verseifung fand zwar sehr schwer statt, aber sie konnte doch hervorgebracht werden.

Dusart endlich legt der Benzolsulfosäure folgende Formel bei:

$$C_{12}H_5.SO_2.SO_3.HO.$$

Er findet dann, dass bei der Reaction Wasserstoff entweicht, und dass neben Phenol schwefligsaures und schwefelsaures Kali gebildet werden.

Man wird jedenfalls zugeben, dass hier drei wesentlich verschiedene Ansichten vorliegen, und dass mindestens zwei dieser Ansichten nothwendig falsch sein müssen. Welche der drei Ansichten, und ob überhaupt eine die richtige ist, kommt für den Augenblick nicht in Betracht. So viel steht fest, dass drei verschiedene Hypothesen, von welchen mindestens zwei nothwendig falsch sind, zur Entdeckung einer

Thatsache geführt haben. Nun behauptet man gewöhnlich, und nicht ganz mit Unrecht, eine Hypothese sei wahr, oder wenigstens gut und berechtigt, wenn sie zur Auffindung neuer Thatsachen führt. Das Beispiel, welches ich eben angeführt habe — und man wird schwer ein besseres finden — zeigt, dass eine Hypothese sehr wohl diese Bedingungen erfüllen kann ohne darum wahr zu sein.

III. *Sulfosäuren der Fettkörper.* Schon vor neun Jahren habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die Schwefelsäure wesentlich in zwei Weisen auf kohlenstoffhaltige Verbindungen einwirken kann, um die Säuren zu erzeugen, die man damals als *gepaarte* Säuren bezeichnete.

Sie kann zunächst, indem sie auf einen Körper des Wassertypus einwirkt, die typische Seite des Molecüls angreifen. Es tritt dann ein Rest der Schwefelsäure an die Stelle desjenigen Wasserstoffs, der nur indirect, durch Vermittlung des Sauerstoffs, mit der Kohlenstoffgruppe verbunden ist. Die so erzeugten Säuren entsprechen den sauren Salzen; es sind *Aethersäuren*; sie spalten sich verhältnissmässig leicht in ihre Generatoren.

Es kann dann andrerseits vorkommen, dass die Schwefelsäure den Körper, auf welchen sie einwirkt (mag derselbe Sauerstoff enthalten oder nicht), gewissermassen auf der Kohlenstoffseite des Molecüls angreift. Jetzt wird nicht typischer Wasserstoff, sondern Wasserstoff des Radicals durch einen Schwefelsäurerest vertreten; und dieser Rest steht also direct mit dem Kohlenstoff in Verbindung. Die so entstehenden Säuren sind durch eine gewisse Beständigkeit characterisirt; es sind die Säuren, die ich jetzt im Allgemeinen als *Sulfosäuren* bezeichne.

Derartige Sulfosäuren kennt man wesentlich für aromatische Substanzen, aber sie existiren auch für Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper. Es würde zu weit führen alle derartigen Sulfosäuren hier näher zu besprechen; ich erinnere nur an die Sulfobernsteinsäure von Fehling (1841), die Sulfoessigsäure von Melsens 1842) u. s. w. Besonders interessant sind die Sulfosäuren der gewöhnlichen Alkohole. Ausser den Aethersäuren kennt man hier die mit ihnen isomeren Sulfosäuren. Der Aethylalkohol z. B. erzeugt, neben der Aethylschwefelsäure, die mit ihr isomere Isäthionsäure, die als die wahre Sulfosäure des Alkohols angesehen werden muss:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ S\Theta_3H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_4(S\Theta_3H)\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Aethylschwefelsäure — Isäthionsäure.

Die Aethionsäure vereinigt die Natur beider. Sie ist die Sulfosäure der Aethylschwefelsäure, oder, was dasselbe ist, ein saurer Schwefelsäureäther des Sulfoalkohols:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4(S\Theta_3H)\\ S\Theta_3H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Aethionsäure.

Was nun weiter die bei Oxydation des Aethylsulfids u. s. w. entstehende Säure angeht, die gewöhnlich mit dem unpassenden Namen Aethylschweflige Säure bezeichnet wird, so sieht man leicht, dass sie völlig der Benzolsulfosäure entspricht; es ist die wahre Sulfosäure des gesättigten Kohlenwasserstoffs: Ɵ_2H_6, und ich zweifle nicht daran, dass es gelingen wird derartige Säuren durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf die Kohlenwasserstoffe Ɵ_nH_{2n+2} darzustellen.

Die Disulfomethsäure u. s. w. sind die wahren Disulfosäuren der gesättigten Kohlenwasserstoffe; sie entsprechen der Disulfobenzolsäure.

Man sieht leicht, dass die eben entwickelten Ansichten nur eine weitere Ausführung der Ideen sind, die ich früher schon mitgetheilt habe; aber unsere Kenntnisse sind seitdem fortgeschritten und unsere Ansichten können daher bestimmter gefasst werden. Man kann z. B. mit Sicherheit behaupten, dass die Isäthionsäure — obgleich sie immer noch durch dieselbe Formel ausgedrückt werden kann, durch die ich sie früher darstellte — nicht dem Aethylen, sondern vielmehr dem Aethyliden entspricht. Sie gehört nicht in die Gruppe des Glycols und des Aethylenchlorids, sondern vielmehr in die des Aldehyds, des Acetals und des Aethylidenchlorids. Mit anderen Worten, die zwei Reste: ƟH und SƟ₃H stehen nicht mit zwei verschiedenen Atomen Kohlenstoff, sondern mit einem und demselben Kohlenstoffatom in Bindung.

Nachschrift. Die vorstehende Mittheilung war schon geschrieben und der belgischen Akademie eingereicht (3. August), als mir das Augustheft von Liebig's Annalen zukam. Ich war gerade mit Anstellung der Versuche beschäftigt, die Meves in der Zwischenzeit ausgeführt hatte. Seine Resultate bestätigen die oben mitgetheilte Ansicht. Man sieht in der That leicht ein, dass die Aethylschwefelsäure bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid Aethionsäure erzeugen muss, die dann beim Kochen mit Wasser in Isäthionsäure übergeht.

Die von Meves entdeckte Oxyäthylendisulfonsäure, isomer mit Aethionsäure, steht zu dieser in derselben Beziehung wie die Isäthionsäure zur Aethylschwefelsäure. Es ist die Disulfosäure des Aethylalkohols; sie entspricht vollständig der Phenoldisulfosäure.

Ueber einige durch Addition entstehende Derivate der Itaconsäure und ihrer Isomeren.

Von Theod. Swarts.

(Der belg. Akademie mitgetheilt am 9. Mai 1867.)

In einer früheren Mittheilung habe ich einige substituirte Brenzweinsäuren kennen gelehrt, die durch Addition der Wasserstoffsäuren zur Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure erhalten wurden;

ich habe gleichzeitig erwähnt, dass diese Additionsproducte das Halogen gegen den Wasserrest ΘH auszutauschen vermögen. Obgleich diese Brenzcitronensäuren durch Sättigung ihrer freien Affinitäten mit Wasserstoff ein und dieselbe Brenzweinsäure bilden, so lassen sich doch andererseits die durch Eintritt der Gruppen H.Cl und $H.\Theta H$ entstehenden Isomerien leicht erklären, wie dies folgende Tabelle veranschaulicht:

I	$C\Theta_2H$ C CH_2 CH_2 $C\Theta_2H$ Itaconsäure	$C\Theta_2H$ CH_2 CH_2 CH_2 $C\Theta_2H$ Brenzweinsäure	$C\Theta_2H$ $CHCl$ CH_2 CH_2 $C\Theta_2H$ Itamonochlorbrenzweinsäure	$C\Theta_2H$ $CH\Theta H$ CH_2 CH_2 $C\Theta H$ Itahydroxylbrenzweinsäure, Itamalsäure.
II	$C\Theta_2H$ CH_2 C CH_2 $C\Theta_2H$ Citraconsäure	$C\Theta_2H$ CH_2 CH_2 CH_2 $C\Theta_2H$ Brenzweinsäure	$C\Theta_2H$ CH_2 $CHCl$ CH_2 $C\Theta_2H$ Citramonochlorbrenzweinsäure	$C\Theta_2H$ CH_2 $CH\Theta H$ CH_2 $C\Theta_2H$ Citrahydroxylbrenzweinsäure, Citramalsäure.
III	$C\Theta_2H$ CH_2 CH_2 C $C\Theta_2H$ Mesaconsäure	$C\Theta_2H$ CH_2 CH_2 CH_2 $C\Theta_2H$ Brsnzweinsäure	$C\Theta_2H$ CH_2 CH_2 $CHCl$ $C\Theta_2H$ Mesamonochlorbrenzweinsäure	$C\Theta_2H$ CH_2 CH_2 $CH\Theta H$ $C\Theta_2H$ Mesahydroxylbrenzweinsäure, Mesamalsäure.

Ich will durch die in voranstehender Tabelle enthaltenen Formeln keineswegs die Constitution der betreffenden Verbindung ausdrücken, sondern benutze sie, von der Aneinanderreihung der einzelnen Atome abstrahirend, lediglich um die Fälle von Isomerie und Identität, die bei diesen Säuren beobachtet wurden, bildlich wiederzugeben; man erinnert sich, dass ein Theil der Tabelle von Kekulé früher im selben Sinne angewendet wurde. Während ich in der ersten Mittheilung über denselben Gegenstand, die der dritten Vertikalreihe angehörenden Säuren beschrieben, werde ich im Nachfolgenden über die der 4. Reihe angehörenden Zersetzungsproducte derselben berichten.

Die isomeren Chlor- oder Brombrenzweinsäuren zeigen auch in ihrem Verhalten gegen Alkalien Verschiedenheiten:

Die *Citrachlorbrenzweinsäure* verliert nach den früher veröffentlichten Versuchen unter dem Einflusse dieses Reagens Kohlensäure, unter Bildung von Crotonsäure; das meiner gechlorten Säure ent-

sprechende Hydroxylderivat ist die von Carius beschriebene *Citramalsäure.*

Die *Mesachlorbrenzweinsäure* zersetzt sich beim längeren Kochen ihrer wässrigen Lösung, unter Austausch des Halogens gegen ΘH, in eine bei 60° schmelzende und zerfliessliche *Mesamalsäure,* die auch in den Mutterlaugen von der Darstellung der Mesachlorbrenzweinsäure beobachtet wurde; da die Darstellung dieser letzteren Säure mit Schwierigkeiten verbunden ist, so habe ich mich begnügt ihren Uebergang in die betreffende Oxysäure zu constatiren.

Die *Itachlorbrenzweinsäure* endlich geht unter dem Einflusse des Wassers oder der Alkalien in der Wärme in die *Itamalsäure* über, die genauer studirt, und als wahre höhere Homologe der Aepfelsäure erkannt wurde.

Diese 3 isomeren Malsäuren sind zerfliesslich und leicht schmelzbar, unterscheiden sich demnach von einer Säure derselben Zusammensetzung, welche von Simpson aus dem Dicyanhydrin dargestellt wurde und die bei 135° schmilzt[1]).

Unter gewissen Umständen entsteht durch Zersetzung der Itachlorbrenzweinsäure durch Wasser in der Wärme neben der Itamalsäure und in überwiegender Menge eine neue, der Itaconsäure isomere Säure, die sich also von der Itamalsäure durch ein Molecül Wasser unterscheidet. Da diese Säure, für welche ich den Namen *Paraconsäure* vorschlage, einbasisch ist, so nehme ich an, dass sie aus der Itamalsäure durch Verlust von ΘH aus der einen Carbonylgruppe und dem alkoholischen Wasserstoffatom entstanden ist. Diese neue Säure steht zur Itamalsäure in demselben Verhältnisse, wie die Terebinsäure zur Diterebinsäure; unterstützt wird diese Ansicht durch das Verhalten der parakonsauren Salze, die mit Leichtigkeit Wasser aufnehmen, um itamalsaure Salze zu bilden. Diese interessanten Analogien fordern zu einer erneuten Untersuchung der Terebinsäure auf, die ich mit nächstem beginnen werde.

I. *Die Itamalsäure und ihre Salze.* Die freie Säure kann direct, durch Einwirkung des Wassers, das man tropfenweise auf geschmolzene Itachlorbrenzweinsäure fallen lässt, dargestellt werden; man regelt die Temperatur mittelst eines in die Säure eingetauchten Thermometers auf 135°; nachdem alles Chlor als Salzsäure ausgetrieben ist, reinigt man die neue Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Zweckmässiger ist es, zur Umwandlung der gechlorten Säure dieselbe mit kohlensauren Alkalien zu kochen. Eine einfache Darstellung ist die folgende: Man kocht eine verdünnte Lösung der gechlorten Brenzweinsäure mit Kreidepulver, neutralisirt die schwach saure Lö-

---

1) Simpson, Ann. Ch. Pharm. 133, 74. Diese drei Oxysäuren, die den drei substituirten Brenzweinsäuren entsprechen, sowie die Oxybrenzweinsäure von Simpson, sind voraussichtlich nicht die einzigen möglichen Isomeren der Formel $C_5H_8\Theta_5$. Im Gegentheile kann der Theorie nach eine grössere Anzahl existiren, die sich durch verschiedene Stellung der Gruppen $\Theta\Theta_2H$, ΘH_2 und $\Theta H_2\Theta$ unterscheiden.

sung mit Kalkmilch, filtrirt und verdampft zur Syrupconsistenz; man mischt dann die so erhaltene Masse mit viel Alkohol, der das Chlorcalcium auszieht und den itamalsauren Kalk ungelöst lässt. Nach wiederholtem Digeriren mit starkem Alkohol wird derselbe als pulverige, in Wasser unlösliche Masse erhalten, die durch Zersetzung mit Oxalsäure in warmen Wasser, mit Leichtigkeit die freie Säure in reinem Zustande liefert.

Aus einer concentrirten wässrigen Lösung krystallisirt die Itamalsäure in verworrenen, langen weissen Nadeln; sie ist zerfliesslich und in Alkohol und Aether löslich. Der Schmelzpunct dieser Säure wurde bei 60—65° gefunden, bei 100° stösst sie Dämpfe aus und ist auch mit den Wasserdämpfen flüchtig; sie verbreitet dabei einen schwachen Geruch, der an Melasse erinnert. Der Analyse nach hat die Säure die Zusammensetzung $C_5H_8O_5$.

Bei der trocknen Destillation der Itamalsäure verliert dieselbe Wasser und es treten als Zersetzungsproducte *Itaconsäure* und *Citraconsäureanhydrid* auf; da diese Zersetzung ganz analog der bekannten Spaltung von Aepfelsäure in *Fumarsäure* und *Maleinsäure* ist, so folgere ich hieraus, dass die *Itamalsäure* und die *Aepfelsäure* Glieder *derselben* homologen Reihe sind[1]).

Auch eine andere Reaction zeigt den analogen Character der Aepfelsäure und der Itamalsäure; beim Erhitzen derselben mit Bromwasserstoffsäure wird durch Ersetzung der alkoholischen Gruppe OH durch Br, das Bromid der Itamalsäure, die früher beschriebene *Itamonobrombrenzweinsäure* erzeugt; man erinnert sich aus den schönen Untersuchungen Kekulé's über die organischen Säuren, dass Aepfelsäure bei derselben Behandlung gebromte Bernsteinsäure liefert.

Itamalsaure Salze. Die Itamalsäure ist eine *dreiatomige, zweibasische* Säure; sie findet ihren Ausdruck in der Formel:

$$\left.\begin{matrix} A \\ C_5H_5O_2 \\ M_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}$$

Sie bildet zwei Reihen von Salzen, *neutrale* und *saure*, die entweder direct aus der Itachlorbrenzweinsäure oder aus der Itamalsäure dargestellt werden können. Die sauren Salze bilden sich ausserdem durch Einwirkung der Wärme auf wässrige Lösungen der *parakonsauren Salze*; durch Aufnahme von Wasser gehen die letzteren in saure itamalsaure Salze über, entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{(neutrales parakons. Salz)}}{\acute{M}.C_5H_5O_4} + H_2O = \underset{\text{(saures itamals. Salz)}}{\acute{M}.H.C_5H_6O_5}.$$

1) Es wirft sich hier die interessante Frage auf, ob die Itaconsäure und ihre Isomeren einerseits und andererseits die *Fumarsäure* und *Maleinsäure*, direct auftretende Producte der Zersetzung dieser Oxybicarbonylsäuren sind, oder ob sie sich durch Umlagerung der einen dieser Säuren erst bilden. Ich theile letztere Ansicht, dass also z. B. die Maleinsäure durch Umlagerung der Fumarsäure entsteht und werde durch einige Versuche in dieser Richtung, die ich in der Folge veröffentlichen werde, in dieser Meinung bestärkt.

Durch Eindampfen ihrer Lösungen in gelinder Wärme werden die itamalsauren Salze in der Regel als syrupdicke Massen erhalten, die dann beim Kochen mit Wasser in krystallinische Pulver übergehen. Ich beschreibe einstweilen die folgenden:

Itamalsaures Natrium $\mathrm{C_5H_6Na_2O_5}$. Aus der gebromten Brenzweinsäure mit kohlensaurem Natron dargestellt und durch absoluten Alkohol von dem Bromnatrium befreit; hinterbleibt beim Eindampfen im Vacuum oder auf dem Wasserbade als gummiartige Masse, kocht man dagegen einige Zeit mit Wasser und verdampft dann im Wasserbade zur Syrupconsistenz, so erhält man beim Erkalten eine aus feinen Nadeln bestehende krystallinische Masse, die sehr zerfliesslich ist.

Itamalsaures Ammonium. Eine neutrale Lösung der Itamalsäure in Ammoniak, verliert beim Eindampfen über Schwefelsäure von dieser Base und es bleibt eine faserige Masse, die aus kochendem Alkohol krystallisirt, hexagonale Tafeln bildet, die dem Chlorbaryum gleichen und sehr löslich in Wasser sind. Sie sind nach der Formel $\mathrm{C_5H_7.NH_4.O_5 + C_5H_8O_5}$ zusammengesetzt.

Itamalsaures Calcium. Diese Verbindung wurde auf die oben beschriebene Weise dargestellt und mit verschiedenem Wassergehalt erhalten. Das Salz $\mathrm{C_5H_6Ca''O_5 + H_2O}$ bildet ein weisses, kreidiges Pulver; ausserdem wurde ein in Pentagonaldodecaedern krystallisirendes Salz beobachtet, das der Formel $\mathrm{C_5H_6.Ca''O_5 + 3H_2O}$ entspricht.

Itamalsaures Blei. Durch Fällung dargestellt; bildet einen weissen, käsigen Niederschlag, der zwar anfänglich wie äpfelsaures Blei in kochendem Wasser schmilzt, bei längerem Verweilen in der siedenden Flüssigkeit aber diese Eigenschaft verliert. Der Niederschlag ist wasserhaltig, während das geschmolzene Salz wasserfrei ist. Auch durch längeres Kochen des Natronsalzes mit essigsaurem Blei wurde ein wasserfreies krystallinisches Pulver erhalten, das der Formel $\mathrm{C_5H_6Pb''O_5}$ entspricht.

Itamalsaures Kupfer. Durch Kochen wässriger Lösungen von Kupfersulfat und itamalsaurem Natron wurde ein krystallinisches blaugrünes Pulver erhalten, das folgende Zusammensetzung zeigte: $\mathrm{C_5H_6.Cu''O_5}$. Durch Neutralisation einer wässrigen Lösung der freien Säure mit Kupferoxydhydrat bildet sich ein blassblaues basisches Salz der Formel $\mathrm{2C_5H_6.Cu''O_5 + Cu''O}$.

Itamalsaures Silber. Auch dieses Salz scheint in zwei Modificationen zu existiren; in der Kälte gefällt bildet es eine Gallerte, die beim Trocknen zu einer hornartigen Masse zusammenschrumpft und sehr wenig beständig ist. Ein krystallinisches Salz wurde durch Kochen der verdünnten Lösungen des Natronsalzes mit Silbernitrat erhalten. Das erste Salz ist wasserhaltig und hat die Zusammensetzung: $\mathrm{C_5H_6.Ag_2O_5 + H_2O}$; das krystallinische Salz ist wasserfrei.

Itamalsaures Aethyl. Bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, an Itakonsäureäther erinnernden Geruch; er ist nicht unzersetzt flüchtig.

II. *Die Paraconsäure und ihre Salze.* Bei einer länger dauernden Einwirkung kochenden Wassers auf Itachlorbrenzweinsäure erhält man eine Lösung dieser Säure, deren Constitution schon oben besprochen wurde. Schneller findet diese Umwandlung bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohre statt, doch entsteht dabei viel Itamalsäure. Man sättigt die concentrirte Lösung durch kohlensauren Kalk und fällt durch starken Alkohol den itamalsauren Kalk, während das parakonsaure Salz in Lösung bleibt und aus dieser Lösung durch Aether in feinen Nadeln gefällt wird. Durch Oxalsäure lässt sich die freie Säure daraus abscheiden.

Auch durch Einwirkung kohlensauren Silbers auf eine kochende Lösung von Itachlorbrenzweinsäure entsteht parakonsaures Silber, das sich aus der heiss filtrirten Lösung in kleinen, harten glänzenden Kryställchen abscheidet.

Die *Paraconsäure* wurde als eine der Itamalsäure ähnliche krystallinische Masse erhalten, die bei 70° schmilzt und der die Formel $C_5H_6O_4$ zukömmt. Bei der Destillation liefert sie Citraconsäureanhydrid; mit Bromwasserstoffsäure wird sie in Itabrombrenzweinsäure übergeführt.

Die *parakonsauren Salze* können nicht etwa durch Neutralisiren der freien Säure mit den Basen dargestellt werden, da hierbei immer itamalsaure Salze entstehen würden; sie sind durch Zersetzung des Silbersalzes mit den Chlormetallen zu erhalten; auch hierbei beobachtet man öfters gleichzeitiges Auftreten des itamalsauren Salzes.

Paraconsaures Natrium $C_5H_5O_4.Na$ bildet kleine zerfliessliche Nadeln.

Paraconsaures Calcium $(C_5H_5O_4)Ca'' + 3H_2O$ wurde nach der oben beschriebenen Methode dargestellt und in feinen, glänzenden Nadeln erhalten, die an der Luft effloresciren. Das Salz schmilzt beim Erwärmen auf 100° in seinem Krystallwasser.

Paraconsaures Silber $C_5H_5AgO_4$. Krystallisirt aus heissem Wasser, in dem es ziemlich löslich ist in kleinen Krystallen, die gewöhnlich zu Kränzen oder Sternen vereinigt sind. Mit Silberoxyd gekocht verwandelt es sich in itamalsaures Salz.

Brüssel, im Juni 1867.

Constitution der Säuren: $C_5H_6O_4$. In seinem Bericht über die vorstehende Mittheilung giebt Kekulé, in seinem und gleichzeitig meinem Namen, die folgenden Betrachtungen.

Wenn man zunächst nur die Fälle berücksichtigt, in welchen der Sauerstoff mit den Kohlenstoffatomen verbunden ist, welche die Kette schliessen, und wenn man ausserdem etwa existirende secundäre oder tertiäre Säuren vernachlässigt, so sieht man, wie dies schon von andern Chemikern gezeigt worden ist, die Existenz von 4 isomeren Modificationen ein. Man hat die folgenden 4 Formeln.

1.	2.	3.	4.
ЄΘΘH	ЄΘΘH	ЄΘΘH	ЄΘΘH
|	|	|	|
ЄHH	Є . .	ЄH .	ЄH .
|	|	|	|
Є . .	ЄHH	ЄH .	ЄHH
|	|	|	|
ЄHH	ЄHH	ЄHH	ЄH .
|	|	|	|
ЄΘΘH	ЄΘΘH	ЄΘΘH	ЄΘΘH

Statt in den Formeln 3 und 4 an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen freie Verwandtschaften anzunehmen, kann man sich auch beide Kohlenstoffatome in innigerer Bindung denken; eine Annahme, die uns für diesen und für ähnliche Fälle sogar wahrscheinlicher scheint. Beide Formeln werden dann:

3.	4.
ЄΘΘH	ЄΘΘH
ЄH	ЄH
ЄH	|\ЄHH
ЄHH	|/
ЄΘΘH	ЄH
	ЄΘΘH

Wenn man nun weiter die bis jetzt bekannten Thatsachen mit in den Kreis der Betrachtung zieht, so kommt man zu der Ansicht, dass die Itaconsäure durch die erste dieser 4 Formeln ausgedrückt werden muss, während die zweite der Citraconsäure, die dritte der Mesaconsäure zukommt. Nahezu alle bis jetzt bekannten Umwandlungen dieser drei Säuren sind dann leicht verständlich, die durch Addition entstehenden 3 Modificationen der Bibrombrenzweinsäure erhalten folgende Formeln:

Ita-bibrombrenzweinsäure	Citra-bibrombrenzweinsäure	Mesa-bibrombrenzweinsäure.
ЄΘΘH	ЄΘΘH	ЄΘΘH
|	|	|
ЄHH	ЄBrBr	ЄHBr
|	|	|
ЄBrBr	ЄHH	ЄHBr
|	|	|
ЄHH	ЄHH	ЄHH
|	|	|
ЄΘΘH	ЄΘΘH	ЄΘΘH

Die Ita-bibrombrenzweinsäure liefert Aconsäure. Dabei treten beide Bromatome mit 2 Atomen Wasserstoff als BrH aus, während gleichzeitig die drei Kohlenstoffatome, die den Kern des Molecüls bilden, in engere Verbindung treten:

Ita-bibrombrenz-weinsäure	Aconsäure.
ꞒΘΘH	ꞒΘΘH
|	|
ꞒHH	ꞒH
|	‖
ꞒBrBr	Ꞓ
|	‖
ꞒHH	ꞒH
|	
ꞒΘΘH	ꞒΘΘH

Die Citra- und die Mesa-bibrombrenzweinsäure erzeugen beide Monobromcrotonsäure. Beide Umwandlungen finden ihre Erklärung in folgenden Formeln, in welchen die austretenden Elemente durch eine Klammer bezeichnet sind:

Citra-bibrombrenz-weinsäure	Monobromcroton-säure	Mesa-bibrombrenz-weinsäure.
ꞒΘΘH	H .	ꞒΘΘH
|	|	|
ꞒBrBr }	ꞒBr	ꞒBrH }
|	|	|
ꞒHH }	ꞒH	ꞒHBr }
|	|	|
ꞒHH	ꞒHH	ꞒHH
|	|	|
ꞒΘΘH	ꞒΘΘH	ꞒΘΘH

Auch die Thatsachen, dass die Itaconsäure und die Citraconsäure häufig in Mesaconsäure übergehen, werden leicht verständlich. Werden diese Umwandlungen z. B. durch Bromwasserstoff hervorgebracht, so hat man Folgendes: die Elemente des Bromwasserstoffs füllen zunächst die Lücken aus; dann wird wieder Bromwasserstoff eliminirt; aber das Brom nimmt jetzt ein anderes Wasserstoffatom als dasjenige, mit welchem es eingetreten war.

Die folgenden Formeln zeigen diese Umwandlungen. Die eintretenden Atome sind mit Sternen, die austretenden durch Klammern bezeichnet:

Ita-monobrombrenz-weinsäure	Citra-monobrom-brenzweinsäure	Mesaconsäure.
ꞒΘΘH	ꞒΘΘH	ꞒΘΘH
|	|	|
ꞒHH }	ꞒH*Br* }	ꞒH
|	|	‖
ꞒH*Br* }	ꞒHH }	ꞒH
|	|	|
ꞒHH	ꞒHH	ꞒHH
|	|	|
ꞒΘΘH	ꞒΘΘH	ꞒΘΘH

Diese Umwandlung hat auch noch deshalb Interesse, weil sie deutlich zeigt, dass die Mesaconsäure durch die Formel 3 und nicht etwa durch die Formel 4 ausgedrückt werden muss. Eine Säure von der letzteren Formel könnte zwar aus Citraconsäure, aber nicht aus Itaconsäure gebildet werden.

Auch der Umstand, dass die Itaconsäure und die Citraconsäure leichter additionelle Verbindungen erzeugen, als die Mesaconsäure, ist nicht ohne Bedeutung. Man wird im Allgemeinen annehmen können, dass directe Additionen leichter stattfinden, wenn Lücken vorhanden sind, als wenn dichter, d. h. durch mehrere Verwandtschaftseinheiten gebundene Kohlenstoffatome erst von einander geschoben und theilweise entbunden werden müssen.

Dieselben Principien sind natürlich auch auf verwandte Fälle anwendbar. Man wird z. B. die Fumarsäure als für der Mesaconsäure analog und folglich als die wahre Homologe der Mesaconsäure ansehen; in der Maleïnsäure dagegen wird man freie Verwandtschaften annehmen, und man weiss in der That, dass sie leichter additionelle Verbindungen erzeugt, als die mit ihr isomere Fumarsäure.

Nachschrift. Ich habe seitdem meine Versuche über die Pyrosäuren der Citronensäure fortgesetzt, und u. A. eine schön krystallisirende Säure aufgefunden, die mit Kekulé's Aconsäure isomer ist, und die ich verläufig als Isaconsäure bezeichnen will. Sie entsteht, wie die Aconsäure, aus der Ita-bibrombrenzweinsäure, und zwar durch trockne Destillation. Sie ist zweibasisch, während die Aconsäure einbasisch ist.

Es ist jetzt einleuchtend, dass die Betrachtungen, die ich oben, in Gemeinschaft mit Kekulé, über die Bildung der Aconsäure gegeben habe, nicht auf diese, sondern auf die isomere Isaconsäure anwendbar sind. Bei Bildung der Aconsäure wird offenbar eines der im Bromwasserstoff austretenden Wasserstoffatome, einer der zwei sauerstoffhaltigen Gruppen $\mathrm{C\Theta_2H}$ entnommen; das Product ist gewissermassen in sich selbst ätherificirt und es ist deshalb einbasisch.

Hydrokaffeesäure.

Von H. Hlasiwetz.

(Akad. z. Wien. 55, 337 [1867.])

Im Anschluss an seine Mittheilung (Diese Zeitschr. N. F. 3, 269) theilt der Verf. mit, dass die Kaffeesäure in wässriger Lösung beim halbständigen Kochen mit Natriumamalgam leicht in Hydrokaffeesäure übergeht. Um diese Säure abzuscheiden, fügt man Schwefel-

säure bei *Vermeidung von Luftzutritt* hinzu, giesst vom Quecksilber ab und zieht die Säure mit Aether aus. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt sie in rhombischen Krystallen von saurer Reaction, ohne Krystallwasser $\text{€}_9H_{10}\text{Θ}_4$. Sie reducirt in wässriger Lösung Trommer'sche Kupferlösung. Bleizucker fällt sie weiss. Der Niederschlag bei 130° getrocknet ist grünlich und hat die Zusammensetzung $\text{€}_9H_7Pb_3\text{Θ}_4$ (Pb = 103). Eisenchlorid fällt sie grün, die Färbung wird auf Zusatz von Soda kirschroth. Alkalien färben sie rothbraun. Das Calciumsalz $\text{€}_9H_9Ca\text{Θ}_4$ trocknet als Gummi ein und wird durch Alkohol flockig aus seiner gesättigten wässrigen Lösung gefällt. Ebenso das Baryumsalz $\text{€}_9H_9Ba\text{Θ}_4$. Beide Salze werden durch Eisenchlorid blau, bei einem Ueberschuss von Eisenchlorid grün gefärbt. Die Lösungen der Salze reduciren Silbersalpeter zu Silber und Kupfersalze zu Kupferoxydul. Bromwasser färbt die wässrige Lösung der Säure braunroth und nach dem Eindampfen bleibt ein braunes Harz zurück. Die Hydrokaffeesäure hat dieselbe Zusammensetzung wie die Umbellsäure. Neben der Hydrokaffeesäure entsteht noch in geringer Menge eine Verbindung, welche sich mit Alkalien prächtig grasgrün färbt.

Hydroparacumarsäure. Von Malin. — Der Verf. hat genau nach demselben Verfahren, welches Hlasiwetz zur Hydrokaffeesäuredarstellung benutzte, die Hydroparacumarsäure $\text{€}_9H_{10}\text{Θ}_3$ dargestellt. Diese Säure bildet kleine monokline Krystalle, die bei 125° schmelzen und leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether sind. Die Lösung wird nicht gefällt von essigsaurem Blei, schwefelsaurem Kupfer, Quecksilberchlorid und kaum verändert durch Eisenchlorid. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen weissen Niederschlag. Alkalische Kupferlösung wird beim Kochen reducirt. Bromwasser bewirkt eine harzige Ausscheidung. Eine Lösung der Säure in Ammoniak giebt beim freiwilligen Verdunsten strahlige Krystalle eines Ammoniumsalzes. Die Lösung desselben bleibt unverändert auf Zusatz von Chlorbaryum, Chlorcalcium und schwefelsaurem Kupfer. Salpetersaures Silber bringt darin einen Niederschlag hervor, der sich am Licht etwas färbt. Die Hydroparacumarsäure ist isomer mit Melilotsäure und Phloretinsäure.

Ueber die von den Aldehyden sich ableitenden Monamine.

Von Hugo Schiff.

(Compt. rend. 65, 320.)

Lässt man auf gewöhnliches Aldehyd eine Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol sechs Monate lang einwirken, so entsteht eine bräunliche Flüssigkeit, welche bei der Destillation bei 60—70° neben Ammoniak eine andere sehr flüchtige, dem zersetzten Coniin ähnlich riechende, in Wasser lösliche Base von der Zusammensetzung

C_6H_9N oder C_6H_7N (Picolin) liefert. Der Destillationsrückstand ist eine harzige Masse, die, gereinigt, ein gelbes Pulver mit ausgeprägten basischen Eigenschaften vorstellt. Es verbindet sich mit einem Mol. Schwefelsäure mit 1 oder 2 Mol. Salzsäure und liefert ein krystallisirendes Platindoppelsalz. Die Analyse ergab für diese Base die Formel $N_2(C_2H_4)_3$. In vollständig reinem Zustande konnte sie nicht erhalten werden, weil sie sich mit Wasser und mit Säuren sehr leicht nach der Gleichung

$$C_6H_{12}N_2,2HCl + H_2O = NH_4Cl + C_6H_{11}NO,HCl$$

zersetzt. Die neue Base $C_6H_{11}NO$ ist eine amorphe, dunkelgelbe, in Wasser lösliche Substanz. Nach ihrem Verhalten gegen Säuren und Phosphorsuperchlorid und nach der Zusammensetzung ihrer Salze muss sie als ein tertiäres Monamin angesehen werden. Sie leitet sich vom Aldehydammoniak ab, wenn man letzteres als die dem Oxyäthylamin von Würtz entsprechende Aethylidenverbindungen betrachtet

$$N\left\{\begin{matrix} C_2H_4,OH \\ H \\ H \end{matrix}\right. + 2C_2H_4O = 2H_2O + N\left\{\begin{matrix} C_2H_4,OH \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right.$$

und sie bildet sich in der That, wenn man eine mit Aldehyd versetzte alkoholische Lösung von Aldehydammoniak auf 50—60° erwärmt. Behandelt man das Aldehyd bei 100° mit alkoholischem Ammoniak, so bilden sich 2 andere Basen $C_{10}H_{15}NO$ und $C_8H_{13}NO$, welche der Base $C_6H_{11}NO$ sehr ähnlich und unzweifelhaft analog constituirt sind. Die Base $C_8H_{13}NO$ ist schon von Heintz und Wislicenus beobachtet worden.

Das Hydroönanthamid $N_2(C_7H_{12})_3$ zersetzt sich leicht mit siedendem Wasser und giebt die Verbindung $N(C_7H_{13})_2(C_7H_{14},OH)$, welche sich destilliren lässt, aber keine basischen Eigenschaften mehr besitzt.

An diese Basen schliessen sich das Valeral-Ammoniak und das Trioxyamyliden von Erdmann an, denen nach dem Verf. die Formeln $N\left\{\begin{matrix} C_5H_{10},OH \\ H \\ H \end{matrix}\right.$ und $N\left\{\begin{matrix} C_5H_{10},OH \\ C_5H_{10},OH \\ C_5H_{10},OH \end{matrix}\right.$ zukommen. Beim Acroleïn ist die Reaction etwas anders. Ein Mol. Ammoniak verbindet sich direct damit und die Verbindung zersetzt sich sogleich wieder mit einer andern Menge Acroleïn

$$2N\left\{\begin{matrix} C_3H_4,OH \\ H \\ H \end{matrix}\right. + 2C_3H_4O = 2H_2O + N_2\left\{\begin{matrix} 2(C_3H_4,OH)' \\ 2(C_3H_4)'' \end{matrix}\right.$$

Diese Base gleicht sehr den vom Acetaldehyd abgeleiteten. Salze lassen sich schwer, aber das Platindoppelsalz leicht erhalten.

Ammoniumsulfhydrat wirkt auf das Acroleïn und Oenanthol in ähnlicher Weise wie auf Acetaldehyd. Es entstehen die Basen *Acrothialdin* $C_9H_{13}NS_2$ und *Oenanthothialdin* $C_{21}H_{43}NS_2$, von denen die

erstere krystallisirt, die letztere aber flüssig ist, bei 24° das spec. Gewicht 0,896 hat, nicht ohne Zersetzung destillirt und ein gut krystallisirendes schwefelsaures und salzsaures Salz liefert. Bei dem Oenanthothialdin hat der Verf. die Einwirkung von Wasser bei erhöhter Temperatur, von wasserfreier schwefliger Säure, von Jodwasserstoffsäure, Jod, Jodäthyl, Aldehyden und Phosphorsuperchlorid untersucht und diese Versuche[1]) zeigen, dass die Thialdine tertiäre Monamine sind (Hofmann), in denen die 3 typischen Wasserstoffatome durch 3 Radicale vertreten sind, welche den Schwefel als Sulfhydril (SH) enthalten, ähnlich wie die oben erwähnten Basen den Sauerstoff als Oxhydril (ƟH) enthalten. So ist z. B. das Oenanthothialdin

$$N\begin{cases} \text{Ꞓ}_7H_{14},SH \\ \text{Ꞓ}_7H_{14},SH. \\ \text{Ꞓ}_7H_{13} \end{cases}$$

Analoge Körper sind das Carbothialdin $N_2\begin{cases} \overset{IV}{\text{Ꞓ}} \\ \text{Ꞓ}_2H_4,SH \\ \text{Ꞓ}_2H_4,SH \end{cases}$ und das Carbothiacetonin $N_2\begin{cases} \text{Ꞓ}''S \\ \text{Ꞓ}_3''H_6 \\ 2(\text{Ꞓ}_3H_6'SH) \end{cases}$.

Die Thialdine und die sauerstoffhaltigen Aldehydbasen geben bei der Destillatizn mit Natronkalk flüchtige, flüssige, in Wasser theilweise lösliche, alkalisch reagirende Basen, welche denen ähnlich sind, welche Anderson aus dem oleum animale erhielt.

Ueber das Chlorhydrat der Blausäure und eine neue davon abgeleitete Base.

Von Arm. Gautier.

(Compt. rend. 65, 410 u. 472.)

Leitet man trockne Salzsäure durch wasserfreie Blausäure bei — 10°, so wird eine grosse Menge des ersteren Gases absorbirt. Nimmt man die Flüssigkeit, sobald sie gesättigt ist, aus der Kältemischung heraus, so kann man sich auf verschiedene Weisen, z. B. durch die Destillation davon überzeugen, dass sich keine Verbindung beider Körper gebildet hat. Verschliesst man darauf das Gefäss sehr gut, erwärmt auf 35—40° und lässt dann von Neuem erkalten, so tritt in einem bestimmten Moment eine lebhafte Reaction ein. Die Flüssigkeit erhitzt sich stark und erstarrt zu einer weissen Krystallmasse, welche das Chlorhydrat der Blausäure ist. Wenn man dieselbe Operation mehrmals wiederholt, kann man den grössten Theil der Blausäure in diese Verbindung verwandeln. Die Vereinigung bei-

1) Deren Resultate der Verf. indess nicht mittheilt. F.

der Körper findet um so leichter statt, je frischer dargestellt die Blausäure ist. In Dampfform scheinen die beiden Körper nicht auf einander zu wirken. — Um die Verbindung rein und trocken zu erhalten, wird sie in dem Gefässe, in welchem sie dargestellt wurde, nach dem Oeffnen desselben auf 40—50° erwärmt, dann rasch an trockner Luft gepulvert und noch einige Minuten im Vacuum auf dieselbe Temperatur erhitzt. Die Analyse ergab die Formel $CNH + HCl$. Die Chlorwasserstoffverbindung[1]) der Blausäure ist ein weisser krystallinischer Körper, ohne Geruch, von salzigem und saurem Geschmack, löslich in Wasser, absolutem Alkohol und Eisessig, aber in jedem dieser Lösungsmittel verändert sie sich rasch. Wenn bei der Darstellung der Zutritt von feuchter Luft sorgfältig vermieden ist, reagirt die wässrige Lösung im ersten Augenblick neutral. In Aether ist die Verbindung vollkommen unlöslich. Sie ist sehr hygroskopisch. Beim Erwärmen schmilzt sie theilweise und verflüchtigt sich gleichzeitig, wie Salmiak, ohne Rückstand zu lassen. Ein Theil aber zerlegt sich vollständig und giebt Producte, die nach Cyan und Blausäure riechen. Im trocknen Vacuum zerlegt sie sich auch nach und nach und verschwindet nach einigen Tagen vollständig. In wässriger Lösung zersetzt sie sich sehr rasch in Salmiak und Ameisensäure, aber gleichzeitig spaltet sich ein Theil der Verbindung in ihre beiden Bestandtheile. Mit absolutem Alkohol zersetzt sie sich bei 30° unter sehr heftiger Reaction. Die Monohydrate der Mineralsäuren entwickeln nur Salzsäure. Schwefelsäure giebt so einen farblosen, syrupförmigen, schwierig krystallisirbaren, sehr zerfliesslichen Körper, der die allgemeinen Eigenschaften des Chlorhydrats besitzt. Eisessig löst das Chlorhydrat anfänglich unter Temperaturerniedrigung auf, aber wenn man diese Lösung auf 50—60° erwärmt, tritt eine lebhafte Reaction ein, es entwickelt sich Salzsäure und unzweifelhaft bildet sich das entsprechende Acetat. Wird dieses aber, um es von überschüssiger Essigsäure zu befreien, auf 150—160° erhitzt, so tritt Umlagerung und Spaltung ein, denn man erhält eine bei 160—230° und darüber siedende Flüssigkeit, in der die Gegenwart von Formylamid und Acetamid nachgewiesen wurde:

$$\underset{\text{Acetat}}{3N\left\{\begin{matrix}CH''' \\ C_2H_3O \\ OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Formylamid}}{N\left\{\begin{matrix}CHO \\ H_2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acetamid}}{N\left\{\begin{matrix}C_2H_3O \\ H_2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Diacetamid.}}{N\left\{\begin{matrix}C_2H_3O \\ C_2H_3O \\ H\end{matrix}\right.} + 2CO.$$

Die Entwicklung von Kohlenoxyd bei etwa 200° wurde nachgewiesen.

Chlor und Brom wirken in der Wärme substituirend auf das Chlorhydrat ein; es entwickelt sich Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure und es bilden sich unzweifelhaft ähnliche Körper, wie die von Engler beschriebenen Dibromüre oder Chlorobromüre des Propionitrils (s. diese

1) Im Original steht, wahrscheinlich in Folge eines Schreib- oder Druckfehlers, chloroplatinate statt chlorhydrate. F.

Zeitschr. N. F. 1, 314 u. 3, 20). — Trocknes Ammoniak wirkt auf das Chlorhydrat schon in der Kälte ein und erzeugt Salmiak und Cyanammonium. Das Chlorhydrat des Propionitrils liefert bei gleicher Behandlung Salmiak und freies Propionitril. — Kali giebt mit dem Chlorhydrat der Blausäure: ameisensaures Kalium, Chlorkalium und Ammoniak, aber kein Cyankalium. Die alkoholische Lösung des Chlorhydrats giebt mit Platinchlorid einen krystallinischen, in Alkohol unlöslichen Niederschlag, den der Verf. indess nie frei von Platinsalmiak erhalten konnte.

Da der Verf. durch wechselseitige Zersetzung keine Salze der Blausäure mit sauerstoffhaltigen Säuren erhalten konnte, hat er versucht diese direct darzustellen. Schwefelsäure-Monohydrat mischt sich in der Kälte leicht mit wasserfreier Blausäure, aber wenn man dieses Gemisch einige Tage bei 25 oder 30° stehen lässt, bräunt es sich, verharzt und beim Oeffnen der Röhre entweichen Ströme von Kohlensäure und schwefliger Säure

$$S\Theta_2,2\Theta H + N\mathrm{C}H = NH_3 + S\Theta_2 + \mathrm{C}\Theta_2.$$

Eisessig wirkt in der Kälte, selbst nach monatelangem Stehen nicht auf die Blausäure ein. Erhitzt man das Gemenge 6—8 Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre auf 200°, so bildet sich Acetamid und Kohlenoxyd

$$N\mathrm{C}H + \mathrm{C}_2H_3\Theta,\Theta H = N\begin{cases}\mathrm{C}_2H_3\Theta \\ H_2\end{cases} + \mathrm{C}\Theta.$$

Behandelt man das Chlorhydrat der Blausäure mit absolutem Alkohol, so löst es sich darin auf, aber nach kurzer Zeit tritt bei gewöhnlicher Temperatur, wenn kein Ueberschuss an Alkohol vorhanden ist, eine sehr heftige Reaction ein, die Mischung erhitzt sich stark und wenn sie sich in einem verschlossenen Gefäss befindet, kann Explosion stattfinden. Um diese zu vermeiden, fügt man zu dem Chlorhydrat einen Ueberschuss von gut abgekühltem Alkohol und lässt das Gemisch, nachdem das Gefäss zugeschmolzen ist, sich nach und nach erwärmen. Eine kleine Menge Salmiak, die sich immer in Folge von etwas vorhandenem Wasser bildet, zeigt den Beginn der Reaction an, die man schliesslich durch Erwärmen des Gefässes auf 100° zu Ende führt. Entfernt man darauf den Salmiak durch Filtration und destillirt die Flüssigkeit, so geht zuerst unter 20° Chloräthyl, dann bei 55° Ameisensäure-Aethyläther über und nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt ein fester Rückstand, der unter 100° schmilzt und der durch absoluten Alkohol von etwas Salmiak getrennt, im Vacuum über Chlorcalcium kleine farblose körnige Krystalle liefert, die die Zusammensetzung $\mathrm{C}H_5N_2Cl$ haben. Die Bildung dieser Substanz erfolgt nach der Gleichung

$$2N\begin{cases}\mathrm{C}H \\ H \\ Cl\end{cases} + 2\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2H_5 \\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \mathrm{C}H_5N_2Cl + C_2H_5Cl + \left.\begin{matrix}\mathrm{C}H\Theta \\ \mathrm{C}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, ausserordentlich hygroskopisch, löslich in absolutem Alkohol und schmilzt bei ungefähr 81°, verändert sich aber durch wiederholtes Schmelzen und wird dann klebrig. Bei 100° spaltet sie sich allmälig in Blausäure und Salmiak, wenigstens bleibt schliesslich nur Salmiak zurück. Bei 200° ungefähr bräunt sie sich, entwickelt neben andern Producten Methylamin und hinterlässt Salmiak. Ihre Lösung in Wasser ist neutral, wird aber an der Luft nach und nach sauer. Mit Kali lässt sich daraus die Base nicht frei machen, denn diese spaltet sich sofort, und selbst in der Kälte unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Ameisensäure. Dabei entsteht keine Spur Cyankalium. Vielleicht giebt Silberoxyd ein besseres Resultat, aber der Versuch ist bis jetzt nicht ausgeführt.

Die Salze der Base lassen sich aus dem Chlorür durch Wechselzersetzung mit löslichen Silbersalzen erhalten. Sie sind im Allgemeinen schwer krystallisirbar, sehr zerfliesslich und werden durch Wärme, wie das Chlorür, allmälig zersetzt. Das *Platindoppelsalz* $2(\mathrm{CH_5N_2Cl})\mathrm{PtCl_4}$ krystallisirt in orangerothen Quadratoctaedern, die in Wasser leicht, in Alkohol etwas löslich, in Aetheralkohol unlöslich sind und durch das letztere Lösungsmittel von überschüssigem Platinchlorid getrennt werden können.

Das oben beschriebene Chlorür ist identisch oder isomerisch mit dem Körper, welchen man durch Addition von wasserfreier Salzsäure zum Cyanammonium erhalten müsste. Die Constitution desselben lässt sich durch die Formel $\overset{v}{N}\left\{\begin{matrix}(\mathrm{CNH_4})'''\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$ oder $\overset{v}{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH}'''\\ \mathrm{NH_4}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$ ausdrücken. Wegen der leichten Spaltung, selbst schon unter 100° in Salmiak und Blausäure und der Zersetzung mit Kali in Ammoniak und Ameisensäure, hält der Verf. die letztere Formel für die wahrscheinlichere.

Mit diesem Chlorür scheint das *salzsaure Acediamin* $\mathrm{C_2H_7N_2Cl}$, welches Strecker beim Erhitzen des salzsauren Acetamids auf 200° erhielt, homolog zu sein und es ist wahrscheinlich, dass sich die ganze Reihe dieser Chlorüre entweder durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf die Chlor- oder Bromhydrate der Nitrile oder durch trockne Destillation der salzsauren Amide mit höherem Kohlenstoffgehalt darstellen lässt.

Ueber eine directe Verbindung des Aldehyds und der Blausäure.

Von Maxwell Simpson u. Arm. Gautier.

(Compt. rend. 65, 414.)

Mischt man 1 Mol. des gewöhnlichen gut getrockneten Aldehyds mit 1 Mol. wasserfreier Blausäure, so findet keine Einwirkung statt und selbst durch Erwärmen auf 100° lässt sich ihre Vereinigung nicht

beschleunigen. Lässt man beide Körper aber 10—12 Tage bei 20—30° mit einander in Berührung, so vereinigen sie sich allmälig, obgleich die Flüssigkeit vollständig durchsichtig und farblos bleibt. Bei der Destillation beginnt diese gegen 160° zu sieden und geht fast vollständig zwischen 174 und 185° über. Der constante Siedepunct der Verbindung liegt zwischen 182 und 184°. Destillirt man die bei dieser Temperatur siedende Flüssigkeit von Neuem, so bemerkt man, dass ein grosser Theil schon bei 40—60° übergeht und dass das Destillat eine ansehnliche Quantität der beiden Muttersubstanzen Aldehyd und Blausäure enthält. Ueberlässt man dieses Destillat von Neuem sich selbst, so destillirt es nach einigen Tagen wieder bei 183°. Die Analyse des bei 180° und des bei 183—184° aufgefangenen Productes ergaben die Formel $\mathrm{CNH, C_2H_4O}$. Versuche mit Blausäure und Aldehyd in verschiedenen Verhältnissen zeigten, dass sich immer unter verschiedenen Zeit- und Temperaturverhältnissen nur die obige Verbindung bildet, welche die Verf. *Cyanwasserstoff-Aldehyd* (cyanhydrate d'aldehyde) nennen. Dieser ist ein farbloses, öliges Liquidum, von schwachem, an Aldehyd und Blausäure erinnerndem Geruch und bitterem, scharfem Geschmack, er krystallisirt nicht bei — 21°, wird aber bei dieser Temperatur syrupdick. Auf 150° kann er lange erhitzt werden ohne sich zu verändern oder sich merklich zu zerlegen, aber bei 180° ist seine Neigung, sich zu spalten, so gross, dass man rasch destilliren muss, um die Spaltung einer beträchtlichen Quantität zu verhindern. Er löst sich in Wasser und absolutem Alkohol in jedem Verhältniss, scheint sich an der Luft und beim Aufbewahren nicht zu verändern und lässt sich auch bei Gegenwart von Wasser stundenlang auf 150° ohne Zersetzung erhitzen. Kalihydrat spaltet ihn zuerst in seine beiden Bestandtheile, und erzeugt dann unter Ammoniakentwicklung Aldehydharz. Ammoniakgas wird davon bei — 10° in grosser Menge absorbirt und schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt die Reaction. Erhitzt man die Röhre, welche die bei — 10° gesättigte Flüssigkeit enthält, nach dem Zuschmelzen, auf 100°, so wird die grösste Menge des Ammoniaks gebunden und die vom Ueberschuss desselben befreite Lösung hinterlässt einen syrupförmigen, gelblichen, in Wasser und Aether löslichen, bitter schmeckenden und schwach riechenden Körper, der sich theilweise schon bei 100° verflüchtigt und alkalische Reaction besitzt. Beim Behandeln mit Salzsäure erstarrt dieser Syrup zu einer Krystallmasse von salzsaurem Salz, welches mit Platinchlorid einen in Wasser ziemlich leicht löslichen, in Aetheralkohol unlöslichen Niederschlag giebt. Die Analysen dieser Platinverbindung gaben kein genügend übereinstimmendes Resultat.

Wässriges Ammoniak scheint in derselben Weise zu wirken. Concentrirte Salzsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft auf den Cyanwasserstoff-Aldehyd ein, aber unter 0° kann man beide Körper leicht mischen. Lässt man dann das offene Gefäss sich nach und nach erwärmen, so erstarrt die Flüssigkeit rasch zu einer Krystallmasse. Fügt man zu diesem Gemisch Wasser, verdunstet zur

Trockne, löst in absolutem Alkohol, filtrirt und verdunstet wieder im Wasserbade, so bleibt ein wenig gefärbter Syrup, der, wie die Untersuchung des Zinksalzes zeigte, *Milchsäure* und zwar *Gährungs-Milchsäure* ist[1]). Die Reaction verläuft demnach nach der Gleichung

$$CNH,C_2H_4O + HCl + 2H_2O = NH_4Cl + C_3H_6O_3.$$

Die Einwirkung des Kalis und der Salzsäure beweisen, dass der Cyanwasserstoff-Aldehyd nur isomerisch, aber nicht identisch mit dem Monocyanhydrin des Glycols ist.

Ein Versuch die Dampfdichte dieser Verbindung zu bestimmen, gelang nicht, weil sie über 200° verharzte.

Ueber eine neue Reihe von Homologen der Blausäure.

Von A. W. Hofmann.

(Compt. rend. 65, 335, 389, 448 u. Ann. Chem. Pharm. 144, 114.)

Da die Zersetzung der Blausäure unter dem Einfluss von Wasser nach der Gleichung

$$CNH + 2H_2O = CH_2O_2 + H_3N$$

erfolgt, so kann die der Blausäure homologe Methylverbindung sich nach einer der beiden Gleichungen

$$C_2H_3N + 2H_2O = C_2H_4O_2 + H_3N$$

$$\text{oder } C_2H_3N + 2H_2O = CH_2O_2 + CH_5N$$

zersetzen. Die erstere dieser beiden Reactionen zeigen die bis jetzt bekannten Cyanwasserstoff-Aether oder Nitrile. Nach den Versuchen des Verf.'s entspricht aber jedem dieser Nitrile eine andere Verbindung von gleicher Zusammensetzung aber ganz verschiedenen Eigenschaften, und diese neue Klasse von Körpern spaltet sich unter dem Einflusse von Wasser genau nach der zweiten der obigen Gleichungen.

1. *Phenylcyanür* C_7H_5N. Destillirt man ein Gemisch von Anilin, Chloroform und einer alkoholischen Kalilösung, so erhält man ein penetrant, zugleich nach Blausäure und aromatisch riechendes Liquidum, dessen Dämpfe auf der Zunge einen ganz eigenthümlichen bitteren Geschmack erzeugen und wie die Blausäure erstickend wirken. Bei der Rectification dieses Liquidums geht zuerst Alkohol und Wasser und schliesslich ein Oel über, welches neben dem neuen Körper noch viel Anilin enthält. Man behandelt dasselbe mit Oxalsäure, wobei ein braunes Oel ungelöst bleibt, welches mit Kalihydrat getrocknet und durch Destillation gereinigt, eine leicht bewegliche, im durchfallenden Lichte grünliche, im reflectirten Lichte schön blaue Flüssigkeit bildet. Die Farbe verschwindet selbst bei der Destillation im Wasserstoffstrom nicht. Diese Verbindung, welche isomerisch mit dem Benzo-

---

1) Vergl. Wislicenus Ann. Ch. Pharm. 128, 22. F.

nitril ist und welche der Verf. Phenylcyanür nennt, entsteht aus dem Anilin nach der Gleichung

$$C_6H_7N + CHCl_3 = C_7H_5N + 3HCl.$$

Das Phenylcyanür kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Bei der Destillation bleibt das Thermometer einige Zeit auf 167° stehen, steigt dann aber rasch bis auf 230° und es geht dabei ein braunes, geruchloses Oel über, welches beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt. Das Phenylcyanür ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es Verbindungen mit anderen Cyanüren eingeht, von denen namentlich die Cyansilberverbindung schön krystallisirt. Von Alkalien wird es kaum angegriffen, aber in Berührung mit Säuren, selbst verdünnten, wird es zersetzt. Concentrirte Säuren bewirken eine so heftige Reaction, dass die Flüssigkeit ins Sieden geräth. Dabei bilden sich nur Ameisensäure und Anilin

$$C_7H_5N + 2H_2O = CH_2O_2 + C_6H_7N.$$

Aber diese Körper sind nur die Endproducte der Reaction, als intermediäre Producte entstehen das Methenyldiphenyldiamin, welches als eine Verbindung des Phenylcyanürs mit Anilin angesehen werden kann und das Phenylformamid, so dass die Zersetzung des Phenylcyanürs in der durch die folgenden Gleichungen ausgedrückten Reihenfolge vor sich geht:

$$\underset{\text{2 Mol. Phenylcyanür}}{C_{14}H_{10}N_2} + 2H_2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Methenyldiphenyl-Diamin}}{C_{13}H_{12}N_2}$$

$$\underset{\text{Methenyldiphenyl-Diamin}}{C_{13}H_{12}N_2} + H_2O = \underset{\text{Phenylformamid}}{C_7H_7NO} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N}$$

$$\underset{\text{Phenylformamid}}{C_7H_7NO} + H_2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N}$$

Diese Zersetzungen sind vollständig analog denjenigen, welche das cyansaure Phenyl mit Wasser erleidet.

2. *Aethylcyanür.* Giesst man nach und nach eine Mischung einer alkoholischen Aethylaminlösung mit Chloroform in eine Retorte auf gepulvertes Kalihydrat, so entsteht eine überaus heftige Reaction. Die Mischung geräth ins Sieden und es destillirt eine über alle Massen penetrant riechende Flüssigkeit über. Diese enthält ausser dem Aethylcyanür noch Aethylamin, Chloroform, Alkohol und Wasser und nur durch eine grosse Anzahl von Rectificationen kann man die erstere Verbindung daraus isoliren. — Der Verf. hat die Reindarstellung dieses Cyanürs bis auf eine zu solchen Versuchen günstigere kalte Jahreszeit verschoben.

3. *Amylcyanür* $C_6H_{11}N$. Bei der Darstellung dieser Verbindung treten genau dieselben Erscheinungen auf, wie bei der Einwirkung des Chloroforms auf das Anilin. Das Amylcyanür ist ein durchsichtiges, farbloses Liquidum, leichter als Wasser, unlöslich darin, löslich in Alkohol und Aether, von einem sehr heftigen, gleichzeitig an Amylalkohol und Blausäure erinnernden Geruch. Seine Dämpfe besitzen in noch höherem Grade als die des Phenylcyanürs die Eigenschaft,

auf der Zunge einen unerträglich bitteren Geschmack zu erzeugen und wirken ähnlich erstickend wie die Blausäure. Es siedet bei 137° ohne Zersetzung, also 8° niedriger als das isomere Capronitril. Von Alkalien wird es nur wenig angegriffen, von Säuren mit einer fast explosionsartigen Heftigkeit zersetzt. Bei Gegenwart von angesäuertem Wasser genügt ein gelindes Sieden, um es in Ameisensäure und Amylamin zu spalten. Auch hier bilden sich übrigens, ähnlich wie beim Phenylcyanür, intermediäre Producte, welche der Verf. indess bis jetzt nicht rein erhalten hat.

In derselben Weise, wie aus dem capronsauren Ammonium durch Wasserentziehung Capronitril entsteht, müsste aus dem ameisensauren Amylamin das Amylcyanür gebildet werden und wenn diese Reaction gelingt, so hätte man ein Mittel, um eine ganze Reihe isomerer Verbindungen darzustellen, für welche das Amylcyanür und das Capronitril nur das Anfangs- und Endglied bildeten, während die in der Mitte stehenden Verbindungen aus dem essigsauren Butylamin, dem propionsauren Propylamin, dem buttersauren Aethylamin und dem valeriansauren Methylamin durch Wasserentziehung entstehen müssten. Bis jetzt ist es dem Verf. aber noch nicht gelungen, diese mittleren Verbindungen zu erhalten, denn Phosphorsäureanhydrid, welches auf die Ammoniaksalze sehr glatt einwirkt, erzeugt bei den Salzen der primären Monamine tiefer greifende Zersetzungen. Wahrscheinlich gelingen die Versuche besser, wenn man statt der Salze der Monamine die entsprechenden Monaminamide anwendet. Wie dem aber auch sei, so ist doch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine keineswegs die einzige Reaction, bei welcher diese neuen Cyanüre entstehen und es ist leicht nachzuweisen, dass fast alle Chemiker, welche über die Nitrile arbeiteten, auch diese isomeren Verbindungen unter Händen gehabt haben. So rührt gewiss der ausserordentlich unangenehme Geruch, den die durch Destillation von methyl-, äthyl- oder amylschwefelsaurem Kalium mit Cyankalium erhaltenen Nitrile besitzen, von einer Beimengung dieser isomeren Verbindungen her, denn die reinen, aus den Ammoniaksalzen bereiteten Nitrile besitzen einen sehr angenehmen aromatischen Geruch. Der Verf. hat schon früher in Gemeinschaft mit Buckton versucht, diese übelriechenden Nebenproducte zu isoliren, aber da ihre Quantität zu gering war, blieben diese Versuche erfolglos. Später hat E. Meyer (J. pr. Chem. 67, 147) eine derartige Verbindung erhalten. Als er Jodäthyl auf Cyansilber einwirken liess, bildete sich neben Jodsilber eine wenig beständige Verbindung von Cyansilber mit Cyanäthyl und zugleich eine Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch. Aus dieser konnte kein constant siedendes Product isolirt werden, aber Meyer hat nachgewiesen, dass beim Behandeln mit Säuren der Geruch verschwindet und ein Aethylaminsalz entsteht[1]). Der Verf. hat die Versuche von

---

1) Eine ähnliche Beobachtung hat auch Licke (Ann. Ch. Pharm. 112, 316) gemacht. Als er Cyansilber auf Jodallyl einwirken liess, erhielt er

Meyer in erweitertem Massstabe wieder aufgenommen und Cyansilber auf mehrere organische Jodüre einwirken lassen.

Jodmethyl und Jodäthyl wirken bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam auf Cyansilber ein, aber bei 100° ist die Reaction nach 10stündiger Digestion vollständig. Es bildet sich eine braune, feste, dem Paracyan ähnliche Substanz und ein gelbliches Oel, welches in hohem Grade den Geruch der obigen Cyanüre besitzt. Da vorläufige Versuche dem Verf. gezeigt hatten, dass die Reaction eine sehr complicirte ist und er beim Arbeiten mit zugeschmolzenen Röhren nicht genug Substanz erhalten konnte, um die Verbindungen rein darzustellen, hat er diese Körper nicht näher untersucht, sondern den Versuch mit Jodamyl wiederholt. 2 Mol. Cyansilber und 1 Mol. Jodamyl wirken beim Siedepuncte des Jodamyls mit grosser Heftigkeit auf einander ein und es entwickelt sich ein aus gleichen Volumen wasserfreier Blausäure und Amylen bestehendes Gas, welches eine geringe Quantität von Amylcyanür mit fortreisst. Nach einstündigem Erhitzen ist die Reaction beendigt und der Rückstand in der Retorte besteht aus einer schwärzlichen klebrigen Masse, welche beim Erkalten fast fest wird und aus einem Gemenge von Jodsilber mit einer Verbindung von Cyansilber und Amylcyanür besteht. Die Reaction erfolgt demnach nach der Gleichung

$$\text{Ɵ}_5H_{11}J + 2Ag\text{ƟN} = AgJ + Ag\text{ƟN}, \text{Ɵ}_5H_{11}, \text{ƟN}$$

und gleichzeitig spaltet sich ein Theil des Amylcyanürs in Blausäure und Amylen. — Bei der trocknen Destillation des Retortenrückstandes destillirt unter Entwicklung von Blausäure und Amylen eine Flüssigkeit, die bei der Rectification zwischen 50 und 200° überging. Beim Fractioniren zeigte es sich, dass die zuerst übergehenden Theile noch Amylen enthielten, während die letzten Producte ganz geruchlos geworden waren. Das mittlere Product hatte nach mehrmaliger Rectification den constanten Siedepuct 135—137° und war vollständig reines Amylcyanür, in jeder Hinsicht identisch mit dem oben beschriebenen. Die höher siedenden Producte scheinen Capronitril zu enthalten.

Schlieslich macht der Verf. noch darauf aufmerksam, dass wahrscheinlich auch bei den Sulfocyanüren Reihen von isomeren Verbindungen existiren. Ebenso wie das cyansaure Aethyl von Cloëz ganz verschieden von der Verbindung von Würtz ist, kann es nicht in Zweifel gezogen werden, dass das Methyl- und Aethylsulfocyanür einer andern Reihe angehören als das Allyl- und Phenylsulfocyanür und dass die dem Senföl und Phenylsulfocyanür entsprechenden Methyl- und Athylverbindungen noch zu entdecken sind. Der Verf. ist mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt.

---

eine Silberverbindung des Cyanallyls, aus der sich bei der Destillation mit Wasser ein fürchterlich riechendes Cyanallyl abschied. Licke hat auch schon nachgewiesen, dass dieses Cyanallyl keine Crotonsäure, sondern Ameisensäure liefert. F.

Ueber eine neue Reihe von Isomeren der Cyanwasserstoff-Aether.

Von Arm. Gautier.

(Compt. rend. 65, 468.)

Der Verf. reclamirt die Priorität in Bezug auf die Entdeckung der isomeren Cyanüre für sich und stützt sich dabei auf einen Abschnitt im zweiten Bande der organischen Chemie von Naquet S. 421, der eine Privatmittheilung von ihm enthält, in welcher die Verschiedenheit der mit Cyansilber aus Jodäthyl erhaltenen Verbindung von der durch Destillation des äthylschwefelsauren Kaliums mit Cyankalium bereiteten deutlich ausgesprochen wird.[1]) — Wenn man Jodmethyl oder Jodäthyl, verdünnt oder nicht verdünnt mit wasserfreiem Aether, mit trocknem Cyansilber erhitzt, so tritt beim Jodmethyl schon bei 60°, beim Jodäthyl bei 100° eine sehr heftige, schwierig zu mässigende Reaction ein und man erhält Jodsilber und einen in der Hitze fast flüssigen, in der Kälte krystallinischen Körper, der ein Jodcyanür von Silber und Methyl oder Aethyl ist und der bei der Destillation bei 160° das neue Cyanür liefert. Dieses entsteht aber auch in ziemlich grosser Menge bei der Einwirkung von Cyankalium auf Jodäthyl und selbst bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit Cyankalium. Ausserdem hat der Verf. sich auch überzeugt, dass bei der Destillation des Silberäthylcyanürs auch eine kleine Quantität von gewöhnlichem bei 97,5° siedenden Propionitril entsteht.

Das Methyl- und Aethylcyanür sind ölige, in Wasser wenig lösliche Körper, leichter als Wasser, von einem unerträglichen zwiebelartigen Geruch und sehr nachtheiliger Wirkung auf den Organismus. Das Methylcyanür siedet gegen 55°, das Aethylcyanür gegen 79°, während die isomeren Nitrile bei 77° und 97,5° sieden. — Nach der Destillation des Silberdoppelcyanürs trennt man die neuen Cyanüre zuerst durch Stehenlassen von einem schwarzen Harze, dann durch Abkühlen auf — 20° von einem unter 0° krystallisirenden Körper, der vielleicht ein condensirtes Polymeres der neuen Cyanüre ist. — Beide Cyanüre verwandeln sich unter dem Einfluss einer sehr geringen Menge Salzsäure vollständig in Methyl- oder Aethylamin und in Ameisensäure.

Die Constitution des Aethylcyanürs drückt der Verf. durch die Formeln:

---

1) In einer Entgegnung hierauf (Compt. rend. 65, 484) erklärt Hofmann, dass er freilich den Abschnitt in dem vor wenigen Monaten erst erschienenen Buch von Naquet nicht gekannt habe, dass danach allerdings Gautier die Ehre gebühre, die Versuche von Meyer zuerst wiederholt zu haben, aber dass sich hierauf auch das ganze Verdienst von Gautier beschränke, denn über die characteristische Reaction dieser neuen Cyanüre, nämlich die Spaltung in Ameisensäure und Monamine, habe Gautier nicht eher etwas publicirt, als bis er die Arbeit von Hofmann gekannt habe. F.

$$\overset{'''}{N}\left\langle{}^{\overset{''}{C}}_{C_2H_5}\right. \quad \text{oder} \quad \overset{V}{N}\left\langle{}^{\overset{IV}{C}}_{C_2H_5}\right.$$

aus. Er nimmt an, dass in dieser Verbindung der Kohlenstoff des Aethyls mit dem Kohlenstoff des Cyans durch das Stickstoffatom zusammengehalten werde, während im isomeren Propionitril der Kohlenstoff des Aethyls sich mit dem des Cyans fest zu dem dreiatomigen Radical C_3H_5 vereinigt habe und das Propionitril selbst ein Ammoniak sei, in welchem dieses Radical die 3 Wasserstoffatome ersetzt.

Einfache Darstellung der Chlorsalylsäure. Von Dr. Glutz. — Bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Gaultheriaöl entstehen hauptsächlich Chlorsalylsäurechlorid und Chlormethyl, neben Salzsäure und Phosphoroxychlorid. Die Ausbeute ist sehr reichlich bei folgendem Verfahren: Gaultheriaöl wird in einem mit kaltem Wasser gut abgekühlten Kolben nach und nach mit 2 Aequ. gepulvertem Phosphorsuperchlorid versetzt. Die anfangs heftige Reaction mässigt sich bald und geht bei nachherigem Erhitzen des Wasserbades während mehrerer Stunden ruhig weiter. Lässt die Salzsäureentwicklung nach, so wird am aufwärts gerichteten Kühler etwa einen Tag lang gekocht, wobei der Chlorphosphor nach und nach verschwindet und die Entwicklung von Salzsäure zuletzt fast aufhört. Wird hierauf destillirt, so steigt nach Uebergang des Phosphoroxychlorids die Temperatur rasch auf 230° bis 260°. Unter 240° besteht das Destillat zur Hälfte aus Chlorsalylsäurechlorid, zur andern Hälfte aus gleichzeitig gebildetem Salicylsäurechlorid. Gegen 300° verflüchtigen sich geringe Antheile von Chlorsalyltrichlorid. Das über 220° Uebergegangene wird nach und nach in grosse Mengen kochendes Wasser gegossen. Unter starker Salzsäureentwicklung löst sich alles bis auf Chlorsalyltrichlorid, das sich als schweres braunes Oel am Gefässboden ansammelt. Beim Erkalten gesteht die Lösung zu einem weissen Krystallbrei, mit einem compacten braunen Kuchen am Boden, der ein Gemisch von Chlorsalylsäure und Chlorsalyltrichlorid ist. Durch Auskochen mit Wasser wurden der geschmolzenen Masse beträchtliche Mengen von Chlorsalylsäure entzogen. Chlorsalylsäure braucht 881 Thl., Salicylsäure 1087 Thl. Wasser von 0° zur Auflösung, die Scheidung der beiden Säuren wird daher vermittelst der Kalksalze (s. Reichenbach u. Beilstein, Ann. Ch. Pharm. 132, 311) ausgeführt. — Der Aethyläther der Chlorsalylsäure lässt sich leicht nach der gewöhnlichen Aetherificirungsmethode, mit Salzsäure, darstellen. Er ist ein öliges, stark lichtbrechendes, sehr angenehm riechendes Liquidum; Siedepunct 243°.

(Ann. Ch. Pharm. 143, 194.)

Anwendung von Barium- und Strontiumoxyden in der Zuckerfabrication. Von Louis Pierre und Robert Massy. — Die Verf. haben sich ein Verfahren patentiren lassen, nach dem sie aus dem mit Kalk und Kohlensäure geklärten Zuckersaft den Zucker nicht durch Abdampfen, sondern durch Ausfällen mit Aetzbaryt gewinnen. Der zum Sieden erhitzte Saft wird mit etwa 60 Proc. des darin enthaltenen Zuckers an Aetzbaryt versetzt, unlöslicher Zuckerbaryt scheidet sich ab, die Flüssigkeit wird abgezogen und kann auf die darin enthaltenen Salze verarbeitet oder als Dünger verwendet werden. Der getrocknete Zuckerbaryt lässt sich lange Zeit unverändert aufbewahren, wenn man ihn vor Kohlensäure schützt. Um ihn nachher auf Zucker zu verarbeiten, suspendirt man ihn in dem vierfachen Gemisch Wasser und leitet durch dieses einen Strom von Kohlensäure. Die Zersetzung und Abscheidung des kohlensauren Baryts geht

rasch vor sich, wenn man die Kohlensäure unter dem Druck von 1/2 Atmosphäre auf den Zuckerbaryt wirken lässt. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist eine reine Lösung von Zucker und man kann sie ohne Weiteres zum Krystallisiren eindampen.

(Z. f. Rübenzucker-Industrie im Zollverein. 1867, 85.)

Ueber die Scheidung der Zuckersäfte und Säuren. Von Kessler-Desvignes. — Lässt man starke Säuren auf eine Zuckerlösung in der Kälte wirken, so entsteht dadurch ein Niederschlag unter Klärung des Saftes. Bei Vermeidung von Erwärmung wird der Zucker nicht durch die Säuren verändert, die Säuren sind vielmehr ein Schutzmittel für den Zucker gegen die Wirkung der im Saft immer enthaltenen Fermente. Vor dem Eindampfen des Saftes müssen die Säuren wieder neutralisirt werden. Wendet man nun Flusssäure, Kieselflusssäure, Phosphorsäure oder andere Säuren an, die mit Kalk oder Magnesia unlösliche Verbindungen bilden, so kann man zur Neutralisation kohlensauren Kalk oder Dolomit anwenden. Nachdem dann die unlöslichen Salze sich abgesetzt haben, kann man die klare Lösung ohne weiteres eindampfen ohne sie zu satoriren oder durch Kohle zu filtriren. (Z. f. Rübenzucker-Industrie im Zollverein. 1866, 761.)

Der Gehalt der Rübensäfte an Chlor. Von Dr. Grouven. — In ein kleines Porcellanschälchen bringt der Verf. etwa 4 Grm. reinen Sand und 3 Grm. Eisenoxyd, beide sind vorher für sich durchgeglüht. Auf den Inhalt des Schälchens lässt er 25 Cc. des zu untersuchenden Rübensaftes fliessen, dessen spec. Gewicht vorher bestimmt ist. Die in einem Dampfschrank getrocknete Masse wird in einer schwach rothglühenden Muffel verbrannt. Die an den Wänden des Schälchens haftende Kohle verbrennt leicht beim Umrühren der noch glühenden Masse auf Kosten des Eisenoxyds. Durch Ausziehen des geglühten Gemisches mit salpetersaurem Wasser und Fällen mit salpetersaurem Silber ist das Chlor leicht zu bestimmen. Von dem Chlorgehalt des Saftes ist leicht auf den der Rüben zu rechnen. Der Verf. fand nun in 100 Centner Rüben je nach der Düngung den Chlorgehalt schwankend zwischen 25,9 Pfund (Superphosphat mit Schwefelsäure) und 81,4 (Salmiak). Die mit Stassfurter Abraumsalz gedüngten Rüben enthielten 69,5 Pfund Chlor in 100 Centner Rüben. Der Verf. warnt schliesslich vor der Anwendung von chlorhaltigen Düngstoffen für Rüben, da die Chloralkalien nothwendig durch die Filter gehen und die Krystallisation des Zuckers stören müssten. — Grouven wiegt die Schale mit Inhalt ehe der Saft eingeführt wurde und nachdem er verbrannt war und will so den Aschengehalt bestimmen. Dass dabei eine Verflüchtigung von Kohlensäure aus der Asche durch den Einfluss der Kieselsäure stattfinden kann, berücksichtigt er nicht. (Z. f. Rübenzucker-Ind. im Zollver. 1867, 9.)

Ueber das Verhalten des Kalkes beim Brennen. Von J. Dorlhac und Saminn. — Die Verf. haben im Widerspruch mit der sonst allgemeinen Annahme beobachtet, dass der kohlensaure Kalk beim Brennen sich ausdehnt. Zwei Cylinder, die vor dem Brennen 27 Mm. lang und 17 Mm. dick waren, hatten nach dem Brennen 28 Mm. Länge und 17,7 Mm. Dicke.

(Z. f. Rübenz.-Industrie im Zollver. 1866, 781.)

Ueber Ammoniakbestimmung. Von Aug. Vogel. — Um Ammoniaksalze, namentlich in Pflanzen, neben Proteïnsubstanzen zu bestimmen, treibt der Verf. das Ammoniak durch ätzende Magnesia aus. Kali, Natron und Kalk entwickeln zugleich Ammoniak aus den Proteïnsubstanzen. Er bringt den Körper, in welchem das Ammoniak zu bestimmen ist, in einer Schale mit Magnesiamilch zusammen und stellt diese Schale unter einer Glasglocke über 20 Cc. einer verdünnten Schwefelsäure von bekanntem

Gehalt. Nach 4 Tagen titrirt er die noch freie Schwefelsäure zurück und bestimmt so die Menge des entwickelten Ammoniaks.

(Z. f. Rübenz.-Industrie im Zollver. 1867, 100.)

Ueber das Kalksuperphosphat. Von H. Unger. — Der Verf. berichtet über einige Beobachtungen, welche die Angaben von Piccard (vergl. diese Zeitschr. N. F. 3, 187) bestätigen. Der Gehalt eines frisch bereiteten Superphosphates an löslicher Phosphorsäure nimmt in den ersten Monaten zu; wenn aber das Maximum erreicht und alle Schwefelsäure gesättigt ist, so kann eine Abnahme des Gehaltes an löslicher Phosphorsäure eintreten. Eine Lösung von Superphosphat hinterlässt beim Eindampfen zur Trockne einen Rückstand, der sich vollständig in Wasser löst, wenn man ihn einige Zeit damit stehen lässt. Bringt man aber den Rückstand auf ein Filter und wäscht ihn da mit Wasser, so hinterbleibt auf dem Filter eine geringe Menge basisch phosphorsaurer Kalk, ein Beweis, dass die lösliche Phosphorsäure nicht als saurer phosphorsaurer Kalk, sondern als freie Phosphorsäure im Phosphat vorkommt, die dann basisches Phosphat gelöst enthält. Stellt man sich eine gesättigte Lösung von Superphosphat so her, dass man den wässrigen Auszug mit mineralischem Phosphat kocht, und erhitzt die Lösung mit Knochenstücken einige Zeit im Papin'schen Topf, so scheidet sich viel basisch phosphorsaurer Kalk ab. Wenn man die Menge der wirklich aufgeschlossenen Phosphorsäure in einem Superphosphat bestimmen will, sollte man daher die wässrige Lösung kochen, um etwa gelöstes basisches Phosphat abzuscheiden. Durch das gleichzeitige Niederfallen von Thonerde und Eisenphosphat aber würde ein Verlust an Phosphorsäure zu fürchten sein. Der Verf. schlägt deshalb vor, die Phosphorsäurebestimmung in Superphosphaten so zu machen, dass man das Superphosphat zuerst mit kaltem Wasser auszieht, den Filterrückstand dann mit heissem Wasser auskocht und das dann noch Unlösliche mit verdünnter Essigsäure behandelt. In dieser ist von nicht aufgenommenem Phosphat nichts löslich. Durch die Bestimmung der Phosphorsäure in den verschiedenen Auszügen würde man ein richtiges Urtheil über den Werth des Phosphates haben.

(Z. f. Rübenz.-Ind. im Zollver. 1867, 154.)

Studien zur Geschichte des Humus. Von J. Lefort. — Der Verf. hat das an der Luft zersetzte Holz von alten Eichen-, Ulmen- und Weidenstämmen untersucht und darin ausser unveränderter Cellulose, harzigen und Humussubstanzen von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Eigenschaften und Mineralsalzen, eine eigenthümliche Säure aufgefunden, welche er *Xylylsäure* nennt. Diese scheint eines der Hauptproducte der Cellulose bei freiwilliger Zersetzung zu sein. Um sie darzustellen wird das faule Holz gepulvert, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und dann in einem verschlossenen und ganz mit der Flüssigkeit angefüllten Kolben mehrere Tage mit Wasser macerirt, welches 1 Proc. Kalihydrat enthält. Die braune Flüssigkeit wird filtrirt und mit Salzsäure behandelt, die mit dem 4—5fachen Volumen Wasser verdünnt ist. Es entsteht ein starker Niederschlag, der von Neuem in 1 proc. Kalilauge gelöst und wieder mit Salzsäure gefällt wird, um alle in Wasser löslichen Humussubstanzen vollständig zu entfernen. Der Niederschlag wird dann durch wiederholte Decantation mit warmem Wasser gewaschen, abfiltrirt getrocknet, nach einander mit absolutem Alkohol und Aether behandelt und bei 120° getrocknet. Man erhält so die Xylylsäure als eine harte schwarze Masse, mit Glasbruch. Sie ist geruch- und geschmacklos, kaum löslich in Wasser, dem sie indess eine hellgelbe Farbe und schwach saure Reaction ertheilt, unlöslich in Alkohol und Aether. Conc. Schwefelsäure löst sie in der Kälte langsam und auf Wasserzusatz fällt die Säure, wie es scheint, unzersetzt wieder nieder, heisse Schwefelsäure und kalte conc. Salpetersäure zersetzen sie. In Alkalien und kohlensauren Alkalien ist sie leicht löslich und beim Verdunsten der Lö-

sungen im Wasserbade oder neben Schwefelsäure und Aetzkalk bleiben braune oder röthliche, in Wasser leicht lösliche, nicht krystallisirbare Massen zurück. Mit den alkalischen Erden und Metalloxyden bildet sie unlösliche und an der Luft unveränderliche Salze. Die Analyse der bei 120° getrockneten Säure ergab die Formel $C_{24}H_{15}O_{17} = C_{24}H_{14}O_{16} + HO$[1]. Die Lösung des Kali- oder Ammoniaksalzes giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium unlösliche Niederschläge von der Zusammensetzung $C_{24}H_{14}O_{16} + BaO$ und $C_{24}H_{14}O_{16} + CaO$. Das nicht krystallisirbare Ammoniaksalz konnte nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden, weil die Lösung desselben beim Verdunsten neben Schwefelsäure Ammoniak verliert. Die Bildung der Xylylsäure aus der Cellulose erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung

$$2C_{12}H_{10}O_{10} + 2O = (C_{24}H_{14}O_{15} + HO) + 5HO.$$

(J. pharm. 6, 5.)

Ueber die Nessler'sche Ammoniakprobe. Von E. T. Chapman. — Um die Probeflüssigkeit zu bereiten, werden etwa 50 Grm. Jodkalium in einer kleinen Menge heissen destillirten Wassers gelöst und zu der auf dem Wasserbade erwärmten Lösung so lange concentrirte Quecksilberchloridlösung gesetzt, bis der gebildete rothe Niederschlag aufhört sich wieder zu lösen. Man filtrirt dann, versetzt das Filtrat mit ungefähr 150 Grm. Kali in conc. Lösung, verdünnt auf 1 Liter, fügt darauf noch eine kleine Menge (etwa 5 Cc.) der Quecksilberlösung hinzu, lässt absetzen, decantirt und bewahrt die Lösung vor Luftzutritt geschützt auf. Der zweite Zusatz von Quecksilberchlorid dient dazu, die Lösung mit einem Male klar zu machen, ohne denselben scheint sie auch klar zu zein, aber sie trübt sich, wenn man sie zu der ammoniakhaltigen Flüssigkeit setzt. Lässt man die Lösung aber ohne diesen Zusatz 8—10 Tage stehen, so bildet sich ein kleiner Absatz und dann ist sie eben so gut, als wenn noch Quecksilberchlorid zugesetzt ist. — Wird eine kleine Menge dieser Probeflüssigkeit zu einer Lösung gesetzt, die eine Spur Ammoniak enthält, so entsteht eine gelbe oder braune Färbung, wenn mehr Ammoniak vorhanden ist, ein Niederschlag und dieser entsteht fast immer, wenn umgekehrt die Ammoniaklösung zu der Probeflüssigkeit gesetzt wird. — Um das Ammoniak quantitativ zu bestimmen, werden 100 oder 150 Cc. der zu untersuchenden Flüssigkeit in einen Glascylinder gebracht und ein Masstheil der Probeflüssigkeit hinzugesetzt. Man beobachtet dann die Farbe und giesst nun in einen zweiten Cylinder so viel einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak von bekanntem Gehalt (die etwa $^1/_{10}$ Milligrm. NH_3 im Cc. enthält, bereitet durch Lösen von 0,3882 Grm. des trocknen Salzes in 1 Liter Wasser), als man für nöthig hält, um dieselbe Farbe zu erzeugen. Darauf verdünnt man mit Wasser bis das Vol. mit dem im ersten Cylinder gleich ist, fügt ein Masstheil der Probeflüssigkeit hinzu und lässt 10 Minuten stehen. Ist die Färbung in beiden Cylindern gleich, so zeigt die angewandte Ammoniaklösung den Gehalt an Ammoniak in der zu untersuchenden Flüssigkeit an, im entgegengesetzten Falle wiederholt man den letzteren Versuch mit verschiedenen Mengen der titrirten Ammoniakflüssigkeit so lange, bis man eine gleiche Färbung in beiden Cylindern erhält. Es ist selten nöthig, mehr als zwei solcher vergleichenden Versuche zu machen.

Der Verf. findet es nicht geeignet eine Bestimmung in einer Lösung zu machen, welche mehr als $^1/_{10}$ Milligrm. in 100 Cc. enthält. Directe Versuche haben gezeigt, dass selbst wenn eine Lösung 10mal so stark ist, man eine genauere Bestimmung erhält, wenn man sie verdünnt und auf die obige Weise untersucht, als wenn man das Ammoniak abdestillirt und durch Titriren bestimmt. (Laboratory, July 13, 1867, 267.)

---

1) C = 6, O = 8.

Notiz über einige Palladiumverbindungen. Von Henry Croft. — Kaliumpalladiumchlorid wird am besten dadurch erhalten, dass man einen Chlorstrom durch die concentrirte heisse Lösung des Chlorürsalzes leitet. Fast die ganze Menge des Metalles wird als schön gefärbtes Doppelsalz gefällt. Der gelöst bleibende Theil kann vortheilhaft zur Darstellung von Palladiumammoniumchlorid verwandt werden. Das Salz $PdCl_2KCl$ wird bei gelindem Erwärmen fast schwarz und nimmt beim Erkalten seine scharlachrothe Farbe wieder an, bei zu starkem Erhitzen schmilzt es, verliert Chlor und verwandelt sich in Chlorürsalz. — *Palladammoniumcyanür* wird leicht erhalten durch Zusatz von Blausäure zu einer Lösung von NH_3PdCl. Es ist ein weisses, krystallinisches, in heissem Wasser lösliches Pulver, welches, wie die Analyse zeigte, identisch mit dem Salz von Fehling ist. — *Palladammoniumsulfid* entsteht auf Zusatz von Schwefelwasserstoff oder verdünntem Schwefelammonium zu der Lösung des Salzes NH_3PdCl als orangerother, dem Schwefelantimon ähnlicher Niederschlag, der sich rasch in braunes oder braunschwarzes Schwefelpalladium verwandelt — *Palladium-Doppelsulfocyanide* erhält man auf dieselbe Weise, wie die von Buckton beschriebenen Platinverbindungen. Das *Kaliumsalz* bildet rubinrothe Krystalle, welche in beträchtlicher Grösse erhalten werden können. Es ist löslich in Wasser und Alkohol und kann durch das letztere Lösungsmittel vom Chloride getrennt werden. Das Salz ist wasserfrei, schmilzt bei höherer Temperatur, giebt Schwefel und Schwefelkohlenstoff ab und wird von Salpetersäure zu einer weissen, schwefelfreien Verbindung oxydirt, die dem Product von Claus sehr ähnlich ist. Die Lösung dieses Kaliumsalzes fällt verschiedene Metalllösungen und bildet damit augenscheinlich unlösliche Palladiumsulfocyanide. Bei Einwirkung von Ammoniak auf das Kaliumsalz wurde ein in schönen rothbraunen Nadeln krystallisirendes Salz erhalten, welches auch entsteht, wenn man auf Palladammoniumchlorid Sulfocyankalium einwirken lässt. Die Analyse ergab die Formel des *Palladammonium-Sulfocyanids* $NH_3\left.{Pd \atop Cy}\right\}S$. Der Schwefel in diesen Verbindungen wird selbst durch Salzsäure und chlorsaures Kali sehr schwer oxydirt. — Mehrere Verbindungen des Palladammoniums mit organischen Säuren, namentlich Nitrosäuren und vor Allem das pikrinsaure Salz krystallisiren sehr schön.
(Chem. News. Aug. 2, 1867, S. 53.)

Ueber die Stammrinde von Pyrus Malus L. und Aesculus Hippocastanum L. Von Fr. Rochleder. — Die Stammrinde des Apfelbaumes sowie der Rosskastanie geben mit Wasser gekocht ein Decoct, welches durch Bleizuckerlösung gefällt wird. Diese Niederschläge abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in wenig Wasser vertheilt und mit Essigsäure versetzt, lösen sich zum Theil auf. Ein Theil bleibt ungelöst. Der ungelöste Theil enthält viel Pektin, besonders bei der Rosskastanienrinde. Durch Auswaschen des unlöslichen Theiles des Niederschlages mit Wasser, Vertheilen in wasserhaltigem Weingeist, um das Schäumen beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff zu mässigen und Zersetzen mittelst dieses Gases erhält man nach Entfernung des Schwefelbleies durch ein Filter eine Flüssigkeit, die im Wasserbade bis zur Honigconsistenz eingeengt auf Zusatz von wasserfreiem Alkohol zu einer zitternden Gallerte erstarrt, die man auf Leinwandfilter bringt, mit Alkohol auswäscht und zuletzt unter allmälig verstärktem Drucke auspresst. Die weingeistige Flüssigkeit, welche von Pektin frei ist, wird zur Darstellung der krystallisirten Säure benützt, die darin enthalten ist. Die Säure der Apfelbaumstammrinde ist Citronsäure. Sie wurde an ihren Eigenschaften und Reactionen als solche erkannt und bei 100° C. in einem Kohlensäurestrom getrocknet, analysirt.

Die Menge der Citronsäure in der Apfelbaumstammrinde ist unbedeutend. Aus 3,5 Kilo Rinde wurden nicht mehr als 0,5 Grm. Säure gewonnen

Der Verf. hat früher gefunden, dass in der Wurzelrinde des Apfelbaumes Citronsäure enthalten sei.

Die Stammrinde von *Aesculus Hippocastanum* liefert gleichfalls Citronsäure, deren Vorkommen in den Samen der Verf. schon früher nachgewiesen hat. Die Menge dieser Säure in der Stammrinde ist äusserst gering.

Wenn das wässrige Decoct der Rosskastanienrinde mit Bleizuckerlösung nur so lange versetzt wird, als ein grossflockiger, dunkler Niederschlag dadurch entsteht und die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit wird, wobei das entstehende Schwefelblei Aesculetin und einige andere Stoffe in sich aufnimmt, so erhält man durch Abfiltriren vom Schwefelblei eine Flüssigkeit, welche mit essigsaurer Thonerdelösung versetzt wenig, beim Sieden dagegen mehr von einer Verbindung des Gerbstoffes mit Thonerde giebt. Durch Zusatz von Ammoniak zu dem Filtrate von diesem Niederschlage entsteht noch eine weitere Ausscheidung der Thonerdeverbindung des Gerbstoffes. Wenn man statt einer Lösung von essigsaurer Thonerde das Hydrat der Thonerde anwendet, so erhält man ebenfalls das Thonerdesalz des Gerbstoffes. Wird nun eine solche Gerbstoffthonerde mit Wasser ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann wasserfreier Weingeist zugefügt, so erhält man zwei Schichten von Flüssigkeit, eine leichtere Schichte einer alkoholischen Gerbstofflösung und eine schwerere Schichte von schwefelsaurer Thonerde, die nach einiger Zeit erstarrt. Wird bei diesen Manipulationen nicht jeder Ueberschuss an Schwefelsäure vermieden und nicht bei dem Hinzubringen von Schwefelsäure in geeigneter Menge jede Erhöhung der Temperatur sorgfältig vermieden, so verliert man einen grossen Theil des Gerbstoffes. Er geht in diesem Falle zum grossen Theil in eine Substanz über, welche in Wasser nur in äusserst geringer Menge löslich ist, sich in Alkohol leicht löst und nach dem Verdunsten als rothbraune, durchscheinende, der *Aloë soccotrina* ganz ähnliche, in der Wärme weiche, in der Kälte spröde Masse zurückbleibt. Unter kaltem Wasser zerfällt diese Masse zu einem blassrehfarbenen Pulver, welches in Weingeist mit rothbrauner Farbe sich löst und nach dem Verdunsten wieder als harzartiger Rückstand bleibt. Die unter Wasser zerfallene Substanz über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet besitzt einen deutlichen Moschusgeruch. Dieses aus Gerbstoff entstandene Harz ist zusammengesetzt wie der Gerbstoff selbst und giebt mit Kalihydrat erhitzt Phloroglucin und Protocatechusäure wie der ursprüngliche Gerbstoff, d. h. dieses Harz ist eine isomere Modification des Gerbstoffes. Der von mehreren Pflanzenphysiologen bemerkte Uebergang von Gerbstoff in Harz kann einfach in der Umwandlung eines in Wasser löslichen Gerbstoffes in eine in Wasser schwer lösliche Modification desselben bestanden haben.

In den Nadeln von *Abies pectinata* ist ein Gerbstoff neben einer leicht krystallisirbaren Substanz enthalten. Der Gerbstoff der Nadeln geht durch Erhitzen mit Salzsäure in einen schön rothgefärbten Körper über. Seine wässrige Lösung wird durch Salzsäure gefällt. Der Niederschlag löst sich nach Entfernung der salzsauren Mutterlauge mit Leichtigkeit wieder in Wasser auf. Wird aber der mit Salzsäure gefällte Gerbstoff sammt der in dem Niederschlage eingeschlossenen Mutterlauge mit Aether übergossen und in einem verschlossenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so ist er nach mehreren Stunden zu einer in Wasser unlöslichen, elastischen Masse coagulirt. Eine ähnliche Coagulation erleidet der Rosskastaniengerbstoff bei gleicher Behandlung. (Akad. z. Wien, 56 [1867].)

Ueber die Bildung der Bernsteinsäure aus dem Aethylidenchlorür.[1])

Von Maxwell Simpson.

(Compt. rend. 65, 351.)

Da das Aethylencyanür, wie der Verf. früher gefunden hat, mit Kalihydrat gewöhnliche Bernsteinsäure liefert

$$\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{cases} - \begin{cases} CH_2Cy \\ CH_2Cy \end{cases} - \begin{cases} CH_2(COOH) \\ CH_2(COOH) \end{cases}$$

so stand zu erwarten, dass das aus dem isomeren Aethylidenchlorür entstehende Cyanür eine isomerische Bernsteinsäure liefern würde:

$$\begin{cases} CH_3 \\ CHCl_2 \end{cases} - \begin{cases} CH_3 \\ CHCy_2 \end{cases} - \begin{cases} CH_3 \\ CH(COOH)_2 \end{cases}.$$

Um dieses zu prüfen, hat der Verf. 1 Mol. gechlortes Chloräthyl mit 2 Mol. Cyankalium und einer grossen Menge Alkohol in zugeschmolzenen Gefässen 27 Stunden auf 160—180° erhitzt, nachdem er sich vorher überzeugt hatte, dass eine so hohe Temperatur zur Beendigung der Reaction erforderlich war. Das Product der Einwirkung wurde dann filtrirt und das Filtrat bei der Temperatur des Wasserbades so lange mit festem Kalihydrat behandelt, als noch Ammoniak entwich. Dann wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Salpetersäure versetzt bei niedriger Temperatur zur Trockne verdunstet, die freie organische Säure mit Alkohol ausgezogen und diese durch Auflösen in absolutem Alkohol und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die Analyse ergab die Formel der Bernsteinsäure und eine genauere Untersuchung zeigte, dass die so erhaltene Säure im Schmelzpunct und allen anderen Eigenschaften identisch mit der gewöhnlichen Bernsteinsäure war.

Die Ursache, dass bei dieser Reaction gewöhnliche Bernsteinsäure und nicht die von Wichelhaus (diese Zeitschr. N. F. 3, 247) aus der Cyanpropionsäure erhaltene isomerische Säure entsteht, kann nach des Verf.'s Ansicht nur darin liegen, dass das Aethylidenchlorür sich beim Erhitzen mit dem Cyankalium zuerst theilweise in Aethylenchlorür verwandelt, indem 1 Wasserstoff- und 1 Chloratom ihre Plätze tauschen

$$\begin{cases} CH_2H \\ CHCl_2 \end{cases} = \begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{cases}$$

1) Vergl. Erlenmeyer diese Zeitschr. N. F. 3, 593. Die Abhandlung von Erlenmeyer wurde uns am 2. Sept. eingesandt, d. i. an demselben Tage, an welchem das Heft der Compt. rend., welches die Arbeit von Simpson enthält, in Paris ausgegeben wurde. F.

Ueber eine Synthese des diäthylirten Toluols.

Von **Lippmann** u. **Louguinine**.

(Compt. rend. 65, 349.)

Um eine neue Methode zur Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe aufzufinden und zugleich um möglicher Weise Aufschluss über die Constitution des Radicals Amyl zu erhalten, haben die Verf. Zinkäthyl auf das Chlorobenzol (Bittermandelölchlorid) einwirken lassen. Die Reaction verläuft nach der Gleichung

$$C_6H_5,CHCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_6H_5,CH(C_2H_5)_2 + ZnCl_2.$$

Unter gewöhnlichen Verhältnissen ist die Einwirkung beider Körper auf einander ausserordentlich heftig. Es ist deshalb nothwendig, dass beide vorher mit einer beträchtlichen Quantität (dem 4—5 fachen Gewicht) Benzol verdünnt werden. Die Chlorobenzollösung wurde in einen Kolben gebracht, dieser mit Eis und Kochsalz abgekühlt und dann die Zinkäthyllösung in kleinen Portionen hinzugesetzt. Es wurde ein Ueberschuss von Zinkäthyl angewandt, um sicher zu sein, dass alles Chlorobenzol zersetzt sei. Nach Beendigung der Reaction wurde der Kolbeninhalt mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das Chlorzink und etwas durch Feuchtigkeit gebildetes Zinkoxyd zu lösen, dann die ölige Flüssigkeit abgehoben, getrocknet und die grösste Menge des Benzols im Wasserbade abdestillirt. Beim Fractioniren der zurückbleibenden Flüssigkeit wurde eine ansehnliche Menge eines bei 180—185° siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten, dessen Analyse nur annähernd die Formel $C_{11}H_{16}$ ergab. Um denselben vollständig zu reinigen, wurde er noch 3—4 Tage mit Natrium in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erhitzt. Nach dieser Behandlung ging die Flüssigkeit bei 175—180°, der grösste Theil bei 178° über und jetzt wurden bei der Analyse Zahlen erhalten, die scharf mit den von obiger Formel verlangten übereinstimmten. Die Dampfdichte wurde = 5,1107 gefunden, die Formel $C_{11}H_{16}$ verlangt 5,1245.

Der so erhaltene Kohlenwasserstoff ist farblos, von aromatischem Geruch und 0,8751 spec. Gewicht bei 0°. Er muss als ein Toluol betrachtet werden, in welchem 2 Wasserstoffatome des Methyls durch 2 Atome Aethyl ersetzt sind. Sein Siedepunct liegt um 15° niedriger, als der von Fittig's gleich zusammengesetzten Amylbenzol. Daraus folgt, dass die beiden Kohlenwasserstoffe nicht identisch sind und dass die Constitution des gewöhnlichen Amyls eine andere als $C\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right.$ ist.

Ein Versuch, diese Methode auf die Fettkörpergruppe anzuwenden, gelang nicht. Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf das gechlorte Chloräthyl wurde kein Kohlenwasserstoff C_6H_{14} erhalten, sondern es bildeten sich nur Gase, hauptsächlich Aethylen.

Mittheilungen aus dem technischen Universitätslaboratorium zu Kasan.

Von Privatdocent Constantin Saytzeff.

1. *Ueber einige Umwandlungen der Vinylverbindungen.* Auf meine Veranlassung hat Glinsky, analog den Versuchen von Linnemann, das Verhalten des Chlor- und Bromvinyls zu essigsaurem Quecksilberoxyd und unterchloriger Säure untersucht.

Beim Erhitzen des gereinigten Bromvinyls mit krystallisirtem essigsauren Quecksilberoxyd in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade vollendet sich die Reaction in wenigen Stunden. Das Ende derselben erkennt man leicht an dem Verschwinden des Bromvinyls und an der Bildung eines weissen amorphen Niederschlags. Beim Oeffnen der Röhren bemerkt man einen starken Geruch nach Essigsäurealdehyd. Der Röhreninhalt, der bei 22° C. siedete, wurde abdestillirt, einige Male fractionirt, in Aether gelöst und mit trockenem Ammoniakgase gesättigt. Dadurch erhielt man schöne Krystalle von Aldehydammoniak, welche mit Aether ausgewaschen, unter der Luftpumpe getrocknet und analysirt wurden. Auch mit sauren schwefligsauren Alkalien verband sich die Flüssigkeit.

Der weisse amorphe Niederschlag, welcher bei der Reaction sich bildet, ist nichts Anderes, als eine Verbindung von Aldehyd mit Quecksilberbromür. Um diese Verbindung in reinerem Zustande zu gewinnen, wurde eine besondere Portion des Bromvinyls mit essigsaurem Quecksilberoxyd in eine Glasröhre eingeschmolzen und bei gewöhnlicher Sommertemperatur (bis 28° C.) stehen gelassen. Nach Verlauf von 5 Tagen war das ganze Bromvinyl verschwunden und es hatte sich eine beträchtliche Quantität des weissen Niederschlags gebildet. Dieser wurde mit dest. Wasser ausgewaschen, um Essigsäure und freies Aldehyd zu entfernen. Beim Stehen an der Luft und am Lichte veränderte er sich, bräunte sich und stiess Aldehydgeruch aus. Beim Erhitzen auf 100° C. zersetzte er sich vollständig unter Abgabe von Aldehyd.

Bei weiteren Versuchen wurde gefunden, dass das günstigste Verhältniss zur Erzeugung dieser Verbindung zwei Atome des krystallisirten essigsauren Quecksilberoxyds auf ein Atom des Bromvinyls sind.

Die Analyse dieses Körpers stimmt gut mit einer Verbindung von 1 Atom Aldehyd mit 2 Atomen Quecksilberbromür $\left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2HO_2 \end{matrix}\right) + 2(Hg_2Br)$[1].

Die ganze Reaction lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$2(C_4H_3Br) + 4\left(\begin{matrix} C_4H_3O_4 \\ Hg \end{matrix}\right) + 4H_2O_2 = \left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2HO_2 \end{matrix}\right) + 2(Hg_2Br) + 5C_4H_4O_4 + 2HO.$$

Sie kann aber auch einfacher als eine Substitution des Broms im Bromvinyl durch den Wasserrest betrachtet werden:

1) C = 6, O = 8, Hg = 100.

$$\left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2Br \end{matrix}\right) + 2HO = BrH + \left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2HO_2 \end{matrix}\right).$$

Versuche, dieselbe Substitution des Broms im Bromvinyl durch Behandeln mit feuchtem Silber- und Quecksilberoxyd zu bewirken, waren ganz erfolglos; man erhielt keine Spur von Aldehyd. Mit Ammoniak auf 150° C. erhitzt, zersetzte sich das Bromvinyl nicht. Anders verhielt es sich beim Erhitzen mit ammoniakalischem Silberoxyd in zugeschmolzenen Röhren. Nach wenigen Stunden verschwand es vollständig, ein Theil des Silberoxyds reducirte sich und der auf dem Wasserbade eingetrocknete Röhreninhalt bestand aus Bromsilber und kohlensaurem Silberoxyd. Bei dieser Reaction oxydirte sich die organische Gruppe auf Kosten des Sauerstoffs vom Silberoxyd und bildete mit dem Ueberschuss desselben ein kohlensaures Salz. Weitere Versuche haben uns gezeigt, dass überhaupt die Acetylengruppe eine grosse Neigung hat sich zu oxydiren, so giebt z. B. das freie Acetylen, wenn es in der Kälte mit Unterchlorigsäurehydrat behandelt wird, nur Kohlensäure und Chlor.

In der Hoffnung das Dichlorhydrin des Aethylglycerins zu erhalten, versuchten wir das Brom- oder Chlorvinyl mit Unterchlorigsäurehydrat direct zu verbinden. Die Versuche wurden zuerst mit Bromvinyl angestellt. Beim Zusammenbringen des Bromvinyls mit unterchloriger Säure geht die Reaction sehr energisch und unter bedeutender Wärmeentwicklung vor sich, weshalb das Gefäss stets eiskalt gehalten werden muss. Das Bromvinyl löst sich schnell auf und das überschüssig zugesetzte Quecksilberoxyd verschwindet zum Theil, zum Theil verwandelt es sich in Calomel. Das entstehende Product, welches in Wasser ungemein löslich ist, destillirt nicht ohne Zersetzung, selbst nicht im luftleeren Raum, doch geht es in kleinen Quantitäten mit den Wasserdämpfen über. Es zersetzt sich dabei in eine Menge verschiedener Producte, welche in Wasser unlöslich sind. Diese secundären Producte haben keinen bestimmten Siedepunct, sie enthalten Brom und Chlor und geben beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge wieder etwas Bromvinyl, welches grosse Neigung hat, sich gleich in seine polymere, feste Modification zu verwandeln, die ungemein beständig ist, sich mit alkalischer Kalilauge bei Siedhitze nicht zersetzt und auch von starken Mineralsäuren nicht verändert wird.

Die Analysen der zuerst gebildeten Substanz führten zu keinen bestimmten Resultaten; sie zeigten aber, dass darin Chlor und Brom enthalten war, und aus dem Verhalten derselben zu Zink und Salzsäure, wobei etwas Aldehyd erhalten wurde, lässt sich schliessen, dass sie ein Gemisch von gechlortem und gebromtem Aldehyd ist. Bei mehrtägigem Stehen an der Luft gab sie eine Säure, welche wahrscheinlich Glycolsäure ist.

Bei den weiteren Versuchen wurde, anstatt des Bromvinyls, Chlorvinyl angewandt. Das mit alkoholischer Kalilauge aus Aethylenchlorid erhaltene Chlorvinylgas wurde in einen gut abgekühlten Kolben mit

unterchloriger Säure, welche mit überschüssigem Quecksilberoxyd versetzt war, eingeleitet. Die Säure verschluckte das Chlorvinyl schnell unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Das Ende der Reaction lässt sich leicht daran erkennen, dass das Quecksilberoxyd vollständig verschwindet oder sich in Calomel verwandelt, sowie auch an dem ätzenden und die Augen reizenden Geruch des neugebildeten Productes. Die schwere wässrige Lösung wurde von Calomel abfiltrirt, mit etwas zweifachschwefligsaurem Natron versetzt und dann, weil eine kleine Probe uns gezeigt hatte, dass in der Lösung sehr viel Calomel enthalten war, versucht, dieses mit kohlensaurem Natron zu entfernen. Das gelang übrigens nicht, der grössere Theil des Calomels blieb in der Lösung. Daraus schliessen wir, dass das Calomel in chemischer Verbindung war. Um es auszufällen, versuchten wir die Lösung mit unterschwefligsaurem Natron zu behandeln, doch gelang es auch auf diese Weise nicht sie vollständig von Calomel zu befreien. Viel geeigneter wurde die Anwendung von Schwefelwasserstoff gefunden. Die dadurch vollständig von Calomel befreite Lösung wurde mit etwas kohlensaurem Natron neutralisirt, mit Kochsalz gesättigt und mit Aether ausgezogen. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten unter möglichstem Luftabschluss eine schwere ölige Flüssigkeit, welche im Geruch und in ihren anderen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit hatte mit dem Product der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Bromvinyl. Sie hatte eine neutrale Reaction, einen ätzenden unangenehmen Geruch und einen zuerst süsslichen, dann stark zusammenziehenden Geschmack. Sie destillirte nicht ohne Zersetzung und beim Stehen an der Luft nahm sie allmälig saure Reaction an. Auf eine solche an der Luft gestandene ätherische Lösung wirkte Natrium unter Entwickelung von Wasserstoff und Ausscheidung eines weissen krystallinischen Niederschlags ein. Dieser Niederschlag wurde später als chloressigsaures Natron erkannt. Eine andere Portion der ätherischen Lösung wurde unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen gelassen und die Luft in der Glocke öfters erneuert. Nach drei Tagen hatte sich die ganze Flüssigkeit in schöne strahlige Krystalle verwandelt und der frühere ätzende Geruch war vollständig verschwunden. Bei näherer Untersuchung der Krystalle wurden sie als Chloressigsäure erkannt. Sie hatten den characteristischen Geruch der Chloressigsäure, schmolzen bei 62° C.; gaben mit Natron neutralisirt und mit Silberlösung versetzt, die schönen schuppigen Krystalle von chloressigsaurem Silberoxyd und gingen, mit Natriumamalgam behandelt, in Essigsäure über. Zwei Chlorbestimmungen ergaben Zahlen, die genau mit den von der Chloressigsäure verlangten übereinstimmten.

Diese Versuche zeigen unzweifelhaft, dass die gebildeten Krystalle Chloressigsäure waren. Es blieb übrigens noch zu entscheiden, ob es wirklich der Sauerstoff der Luft war, der das zuerst gebildete Product in Chloressigsäure umwandelte. Dieses folgt aber daraus, dass sich in dem sorgfältig vor Luftzutritt geschützten Product, welches unter der Luftpumpe gestanden hatte, keine Chloressigsäure nach-

weisen liess. Ein Theil von diesem Product wurde mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt. Dabei erhielt man eine beträchtliche Menge von Chloressigsäure. Was das Product selbst anbetrifft, so ist dasselbe sehr unbeständig, und sogar unter der Luftpumpe aufbewahrt, verwandelt es sich allmälig in ein zähes dickliches und braunes Oel, verliert seinen characteristischen Geruch und seine Eigenschaft sich in Wasser zu lösen, giebt etwas Salzsäure ab und nimmt einen sehr bitteren Geschmack an. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit war es sehr schwer, die Verbindung rein genug zur Analyse zu erhalten. Die frisch bereitete, von Calomel durch Schwefelwasserstoff befreite und die direct bei der Reaction gewonnene Lösung verhielten sich beide gleich gegen nascirenden Wasserstoff aus Zink und Salzsäure oder aus Natriumamalgam. Beim Zusammenbringen der Lösung mit Zink und Salzsäure wurde der Wasserstoff absorbirt und sofort kam der Aldehydgeruch zum Vorschein. Bringt man die dabei sich entwickelnden Dämpfe mit Ammoniakgas zusammen, so erhält man leicht eine beträchtliche Menge des durch seine Krystallisation und seinen Geruch so gut characterisirten Aldehydammoniaks; leitet man die sich entwickelnden Dämpfe durch eine concentrirte Lösung von doppeltschwefligsaurem Natron, so erhält man nach einiger Zeit die krystallinische Doppelverbindung des Aldehyds.

Behandelt man dagegen die Lösung mit Natriumamalgam, so entsteht nur wenig Aldehyd und in der Lösung lässt sich viel ameisensaures Natron nachweisen. Um das Product zu analysiren wurde die ätherische Lösung möglichst entwässert und der Aether unter der Luftpumpe verdunstet. Zwei vollständige Analysen lassen, obwohl der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden wurde, doch keinen Zweifel, dass diese Verbindung einfach gechlorter Aldehyd $C_4H_3ClO_2$ ist und damit stimmen auch alle oben besprochenen Reactionen überein.

Die Bildung dieser Verbindung musste als eine directe Addition des Sauerstoffs der unterchlorigen Säure zu dem Chlorvinyl angesehen werden.

Die frisch bereitete und klare Lösung enthält wahrscheinlich eine Verbindung des Chloraldehyds mit Calomel. Beim starken Abkühlen mit Eis und Kochsalz krystallisiren aus dieser Lösung schöne weisse glänzende Nadeln, die etwas über 0° schon wieder schmelzen und eine Menge Calomel abscheiden. Beim Stehen an der Luft wird auch die Lösung trübe, scheidet nach und nach sehr viel Calomel aus und enthält nachher eine grosse Menge Chloressigsäure.

Mit weiteren Versuchen, namentlich über die Einwirkung des Chloraldehyds auf Aethyl- und Methyl-Zink, sind wir noch beschäftigt und wir behalten uns das Recht in dieser Richtung zu arbeiten vor.

---

2. *Ueber einige Reactionen des Anisaldehyds.* Um eine bessere Methode für die Darstellung des Anisalkohols zu finden, liess ich den Studiosus Samosadsky einige Versuche mit Anisaldehyd anstellen.

Digerirt man Anisaldehyd in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so scheidet sich nach einigen Tagen eine reichliche Menge von Krystallen aus und die von diesen abgegossene alkoholische Lösung liefert auf Zusatz von Wasser eine neue Menge von Krystallen, welche indess verschieden von den zuerst gebildeten sind.

Durch Umkrystallisiren der ersteren Substanz aus heissem Alkohol bekommt man sie in reinem Zustande. Sie scheidet sich beim Erkalten in schönen, weissen rhombischen Tafeln oder Pyramiden mit vorwiegender Pinacoidbasis aus, löst sich leicht in kochendem Alkohol und Aether, viel weniger in kaltem Alkohol, noch weniger in kochendem Wasser und in kaltem Wasser beinahe gar nicht. Sie schmilzt bei 172° C. und erstarrt wieder bei 140°; destillirt nicht ohne Zersetzung, sondern zerfällt dabei in Anisaldehyd und Anissäure. Mit concentrirter Salpetersäure giebt sie eine prachtvolle kirschrothe Färbung, und verwandelt sich zuerst in eine ölartige Flüssigkeit, welche wahrscheinlich Anisaldehyd ist, bei weiterer Wirkung der Salpetersäure, besonders beim Erwärmen, wird sie gelöst und in Anissäure verwandelt. Mit starker Schwefelsäure färbt sie sich violett.

Die Analyse führte zu der in der Mitte zwischen Anisaldehyd und Anisalkohol stehenden Formel $C_{16}H_{18}O_4$.

Diese Substanz erleidet mit kochender alkoholischer Kalilauge keine Zersetzung; mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure gekocht, oxydirt sie sich und geht in Anissäure über. An der Luft erhitzt, bräunt sie sich und giebt, mit schmelzendem Kalihydrat behandelt, eine braune Masse, welche stark nach Phenylalkohol riecht.

Aus diesen Versuchen lässt sich mit Wahrscheinlichkeit schliessen, dass dieser Körper verdoppelter Aldehyd, verbunden mit 2 Atomen Wasserstoff, also eine analoge Verbindung ist, wie die, welche Hermann beim Behandeln der Benzoësäure mit Natriumamalgam erhielt.

Es ist schon oben erwähnt, dass ausser diesem Körper sich noch ein anderer bildet, welcher leicht aus der Mutterlauge zu gewinnen ist. Er löst sich beim Kochen mit Wasser leicht darin auf, schmilzt zum Theil unter Wasser zu Oeltropfen, und krystallisirt beim Erkalten in weissen feinen Nadeln. Diese Verbindung schmilzt bei 125° C., giebt mit Salpetersäure und Schwefelsäure dieselben Reactionen und dieselbe Färbung, wie die vorige Verbindung, löst sich aber viel leichter in Alkohol und Wasser. Mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert sie Anissäure. Beim Destilliren zersetzt sie sich unter Abgabe von kleinen Mengen Anisaldehyd, und sie steht überhaupt in ihrem Verhalten in sehr naher Beziehung zu der oben beschriebenen Verbindung. Die Analyse ergab auch eine sehr ähnliche Zusammensetzung. Es ist wahrscheinlich, dass dieser Körper analog dem Benzoïn, d. h. verdoppeltes Anisaldehyd ist. Wir sind noch mit weiteren Versuchen beschäftigt, um diese Frage mit Gewissheit zu entscheiden.

Kasan, den 20/8. Juli 1867.

Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kasan.[1])

1. *Ueber eine synthetische Bildungsart der Alkohole und die chemische Structur des Aethylens.* Von A. Butlerow und M. Ossokin. — Die Verf. haben Zinkmethyl und Zinkäthyl auf Aethylglycoljodhydrin (s. diese Zeitschr. N. F. 3, 369) einwirken lassen, um auf diese Weise Alkohole zu erhalten und aus deren Natur einen Schluss auf die Structur des im Jodhydrin $\left(\text{monojodirtem Aethylalkohol} \left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ H \end{matrix}\right\} \Theta\right)$ enthaltenen Aethylens ziehen zu können. Die Reaction verlief in der erwarteten Richtung, namentlich, wie es vorauszusehen war, in zwei Phasen

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + R_2Zn = \left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ (RZn)' \end{matrix}\right\}\Theta + RH$$

$$\text{und } 2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ (RZn)' \end{matrix}\right\}\Theta\right) + R_2Zn = \left.\begin{matrix} C_2H_4R \\ (RZn)' \end{matrix}\right\}\Theta + ZnJ_2$$

und bei der Zersetzung der zuletzt gebildeten Verbindung mit Wasser wurden die Alkohole erhalten.

Bei tropfenweisem Zusatz von 3 Mol. Zinkmethyl zu 2 Mol. gut abgekühltem Glycoljodhydrin entsteht unter heftiger Reaction ein bräunliches Magma. Wahrscheinlich verlaufen hier die beiden oben erwähnten Reactionen neben einander. Zersetzt man das Magma mit Wasser und löst das Zinkoxydhydrat in Salzsäure, so bleibt ein öliger Körper zurück, der ein secundäres Product zu sein scheint und die wässrige Flüssigkeit liefert durch Destillation und Absättigen des Destillates mit Pottasche eine nicht unbeträchtliche Menge einer alkoholischen Flüssigkeit. Um die Reaction zu mässigen und die beiden Reactionsphasen von einander zu trennen, haben die Verf. das Glycolchlorhydrin vorher mit Benzol verdünnt. Bei allmäligem Zusatz von Zinkmethyl trübte sich die Flüssigkeit und nach und nach schied sich eine weisse krystallinische Masse von $\left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ (CH_3Zn)' \end{matrix}\right\}\Theta$ ab, die durch Destillation aus dem Wasserbade und längeres Verweilen im Vacuum von Benzol und überschüssigem Zinkmethyl befreit wurde. Mit Wasser zersetzt sich diese Verbindung unter starker Gasentwicklung nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ CH_3Zn \end{matrix}\right\}\Theta + 2H_2\Theta = \left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + CH_4 + \left.\begin{matrix} Zn \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Die zweite Reactionsphase findet bei der Siedetemperatur des Zinkmethyls noch nicht statt und wenn man in zugeschmolzenen Röhren

1) Auszug aus einem von Prof. Butlerow uns mitgetheilten Manuscripte. F.

im Wasserbade erhitzt, tritt sie mit solcher Heftigkeit ein, dass die Röhren regelmässig zerschmettert werden. Verbindet man aber den Kolben, in welchem sich das Gemenge der gepulverten Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_4J\\CH_3Zn\end{matrix}\right\}O$ mit Zinkmethyl befindet, mit einem aufwärts gerichteten Kühler, an dessen oberen Ende eine 3—4 Fuss tief in Quecksilber eingetauchte Röhre angebracht ist, so wird durch den vergrösserten Druck der Siedepunct des Zinkmethyls erhöht und die Reaction ist nach 10—12stündigem Erhitzen beendigt. Man trägt dann das Gemisch der neu gebildeten Verbindung $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3Zn\end{matrix}\right\}O$ mit überschüssigem Zinkmethyl rasch in eine grosse Menge kalten Wassers, setzt Salzsäure hinzu, um das Zinkoxydhydrat zu lösen und destillirt einen Theil der Flüssigkeit ab. Aus dem Destillate wird durch Filtration, Sättigen mit Pottasche und abermaliges Destilliren das alkoholische Product abgeschieden und mit geschmolzener Pottasche und schliesslich mit Natrium entwässert. Es siedete etwas über 80°, besass alkoholischen Geruch, war in Wasser löslich, aus dieser Lösung durch Pottasche abscheidbar, gab mit Natrium unter Wasserstoffentwicklung ein Alkoholat und mit Jodwasserstoff ein Jodür. Die Analyse des bei 81—83° aufgefangenen Theils gab Zahlen, die zwischen denen des Aethyl- und des Propylalkohols lagen. Der Siedepunct des mit Jodwasserstoff erhaltenen Jodürs lag unter 90°. Bei der Oxydation lieferte der Alkohol zuerst Aceton, welches abgeschieden und mit saurem schwefligsaurem Natrium verbunden wurde. Bei weiterer Oxydation entstand Essigsäure als einziges Product. Die Verf. schliessen hieraus, dass der Hauptbestandtheil der alkoholischen Flüssigkeit *secundärer Propylalkohol* (Pseudopropylalkohol) war.

Die Reaction von Zinkäthyl auf das Jodhydrin wurde in derselben Weise ausgeführt, aber da die zweite Phase der Einwirkung schon unter dem Siedepunct des Zinkäthyls vor sich geht, wurde gleich nach Beendigung der ersten Phase überschüssiges Zinkäthyl hinzugesetzt, dann das Benzol und der Ueberschuss des Zinkäthyls erst im Wasserbade und dann im Oelbade abdestillirt und der Rückstand in kaltes Wasser gebracht. Das alkoholische Product wurde in derselben Weise wie bei der Reaction mit Zinkmethyl abgeschieden. Es begann bei etwa 80° zu sieden und der Siedepunct stieg nach und nach auf etwas über 100°. Die Analyse des zwischen 90 und 97° aufgefangenen Productes deutete auf ein Gemisch von Butyl- und Aethylalkohol. Es wurde mit Jod und Phosphor behandelt. Von den gebildeten Jodüren wurden 2 Hauptportionen zwischen 105 und 112° und zwischen 112 und 120° aufgefangen, von denen die letztere nahezu die Zusammensetzung des Jodbutyls hatte. Aus dieser wurde durch Behandeln mit Silberoxyd und Wasser der Alkohol regenerirt und mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt. Es bildete sich ein Keton und neben diesem nur Essigsäure. Das berechtigt zu dem Schlusse, dass der entstandene Alkohol *secundärer Butylalkohol* (Bu-

tylenhydrat, Methyläthylcarbinol) $\left[\begin{matrix}\Theta H\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta H_3\end{matrix}\right.\\ H\end{matrix}\right]\Theta$ und das Keton Methyläthylketon $\left\{\begin{matrix}\Theta H_5\\ \Theta\Theta\\ \Theta H_3\end{matrix}\right.$ ist.

Aus diesen Versuchen scheint zu folgen, dass das Aethylen die Structur $\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H\end{matrix}\right\}$ habe, aber da alle übrigen Aethylenverbindungen auf die Structur $\left.\begin{matrix}\Theta H_2\\ \Theta H_2\end{matrix}\right\}$ deuten, sind die Verf. mehr geneigt anzunehmen, dass das Aethylen $\left.\begin{matrix}\Theta H_2\\ \Theta H_2\end{matrix}\right\}$ während der oben beschriebenen Zersetzungen sich in $\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H\end{matrix}\right\}$ verwandelt habe. Diese Umwandlung kann noch nicht bei der Verbindung des Aethylens mit Unterchlorigsäurehydrat vor sich gegangen sein, denn das so entstehende Chlorhydrin ist identisch mit dem aus Glycol erhaltenen. Die Verf. haben sich durch einen directen Versuch überzeugt, dass dasselbe mit Phosphorsuperchlorid Chloräthylen und kein Chloräthyliden liefert. Das Jodhydrin muss ebenfalls dem Chlorhydrin analog construirt sein, denn es liefert mit Kali dasselbe Aethylenoxyd und beim Behandeln des Chlorhydrins mit Jodphosphor und des Jodhydrins mit Chlorphosphor entstand dasselbe ölige bei 138—140° siedende Product, welches mit weingeistigem Kali Chlorvinyl gab und augenscheinlich nichts Anderes als *Chlorjodäthylen* Θ_2H_4ClJ war.[1]) — Die Verf. haben sich ferner überzeugt, dass das Jodhydrin, nachdem es in das Derivat $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4J\\ (RZn)'\end{matrix}\right\}\Theta$ übgeführt und daraus wieder mit Wasser abgeschieden war, noch dieselbe Structur, wie vorhin besass. Es bleibt deshalb nichts übrig, als anzunehmen, dass während des Austausches vom Jod des Jodhydrins gegen das Alkoholradical die Umwandlung des $\left.\begin{matrix}\Theta H_2\\ \Theta H_2\end{matrix}\right\}$ in $\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H\end{matrix}\right\}$ stattfinde. Die Ursache dieser Umwandlung liegt vielleicht darin, dass ein normaler Propylalkohol überhaupt nicht existiren kann und dass deshalb jedesmal, wenn dieser sich bilden müsste, durch Umsetzung nur secundärer Propylalkohol entsteht.

---

2. *Ueber einige Kohlenwasserstoffe der Reihe* Θ_nH_{2n}. Von A. Butlerow. — Der Verf. hat das aus Jodallyl mit Jodwasserstoff erhaltene Propylen und den aus Amylalkohol entstehenden gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoff einer vergleichenden Untersuchung

---

1) Merkwürdiger Weise stimmt indess der Siedepunct nicht mit dem überein, welchen Simpson für das aus Aethylen mit Chlorjod erhaltene Product angiebt. Simpson fand 152°.

unterworfen und ist dadurch zu dem Schlusse gelangt, dass beide Kohlenwasserstoffe sehr wahrscheinlich identisch und nach der Formel $\begin{cases} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{cases}$ zusammengesetzt sind. Beide Kohlenwasserstoffe liefern mit Jodwasserstoffsäure dasselbe Isopropyljodür und zeigen auch beim Behandeln mit unterchloriger Säure und nachheriger Zersetzung der gebildeten Chlorhydrine mit Natriumamalgam das gleiche Verhalten. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das aus Amylalkohol erhaltene Propylen wurde neben dem Isopropyljodür noch ein anderes Jodür erhalten, welches von dem erstgenannten Jodür leicht getrennt werden konnte, weil es die Fähigkeit besass, sich beim Schütteln mit Silberoxyd und Wasser schon in der Kälte in Alkohol zu verwandeln. Dieses ist aber eine sehr characteristische Eigenschaft des tertiären Jodpseudobutyls (s. diese Zeitschr. N. F. 3, 362) und in der That war der durch diese Reaction gebildete Alkohol in jeder Hinsicht identisch mit dem vom Verf. früher beschriebenen Trimethylcarbinol. Hieraus folgt, dass das aus Amylalkohol erhaltene Propylen eine ziemliche Menge Butylen beigemengt enthielt und dass diesem aus Amylalkohol entstehenden Butylen die Structurformel $C\begin{cases} (CH_3)_2 \\ CH_2 \end{cases}$ zukommt. Der Verf. glaubt, dass sich hierauf eine vortheilhafte Darstellungsmethode des Trimethylcarbinols basiren lasse.

---

3. *Ueber die Isomerie der Ketone.* Von A. Popoff. — Der Verf. hat seine früheren Versuche (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 577) in erweiterter Weise fortgesetzt, zu dem Zweck das Methylamylketon $\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ C_5H_{11} \end{cases}$ in grösserer Menge, sowohl aus Chlorcaproyl und Zinkmethyl wie auch aus Chloracetyl und Zinkamyl dargestellt und die Oxydationsproducte der auf beide Weisen entstehenden Ketone einer sehr exacten vergleichenden Untersuchung unterworfen. Es ergab sich, dass beide Ketone sich in jeder Hinsicht gleich verhielten, nur Essigsäure und Valeriansäure und zwar diese Säuren auch in demselben relativen Verhältniss lieferten. — Der Verf. hat ferner das Methyläthylketon $\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ C_2H_5 \end{cases}$ einerseits durch Einwirkung von Chlorpropionyl auf Zinkmethyl und andererseits durch Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkäthyl dargestellt. Beide Acetone durch wiederholte Behandlung mit saurem schwefligsauren Natrium und Zersetzen der krystallinischen Verbindung mit Pottasche gereinigt, besassen so genau dieselben Eigenschaften, dass sie ebenfalls als identisch angesehen werden müssen. Sie rochen beide ganz gleich, acetonartig, hatten denselben Siedepunct (79,5°—81°), dasselbe spec. Gewicht (0,824 bei 0°) und

denselben Ausdehnungsquotienten. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure lieferten beide als einziges Oxydationsproduct Essigsäure.

---

4. *Ueber das Aethyl-Dimethylcarbinol.* Von A. Popoff. — Dieser tertiäre Alkohol wurde aus Chlorpropionyl und Zinkmethyl nach der Methode bereitet, welche Butlerow zur Darstellung des Trimethylcarbinols anwandte. Die Mischung von 1 Mol Chlorpropionyl und 2 Mol. Zinkmethyl liefert, wenn man sie in der Kälte sich selbst überlässt, bald farblose, durchsichtige prismatische Krystalle, die den Krystallen, welche man aus Chloracetyl und Zinkmethyl erhält, ziemlich ähnlich, aber mehr länglich und nadelförmig sind. Beim Zersetzen mit Wasser lieferte diese Verbindung das Aethyl-Dimethylcarbinol $C_5H_{12}O = C\begin{cases}(CH_3)_2 \\ C_2H_5 \\ H\end{cases}O$, welches zur Befreiung von möglicherweise beigemengtem Keton mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt und darauf zuerst über geschmolzener Pottasche und schliesslich über wasserfreiem Baryt getrocknet wurde. Bei der Destillation ging es zwischen 98,5° und 102° vollständig über. In seinen Eigenschaften gleicht es sehr dem Trimethylcarbinol, wird aber selbst bei — 17° nicht fest, sondern nur dickflüssig und syrupförmig. Die Analyse ergab die obige Formel. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure entstand als einziges Oxydationsproduct Essigsäure.

Kasan, Juli 1857.

Ueber einige Verbindungen der Toluolgruppe.

Von H. Limpricht und H. Schwanert.

Vom verdoppelten Mol. Toluol leiten sich durch Austritt von Wasserstoff aus dem Radical Methyl folgende Kohlenwasserstoffe ab:

2 Mol. Toluol	$C_{12}H_{10}, C_2H_6$
Dibenzyl	$C_{12}H_{10}, C_2H_4$
Toluylen	$C_{12}H_{10}, C_2H_2$
Tolan	$C_{12}H_{10}, C_2$

Diese sind in isolirtem Zustande bekannt und können als Ausgangspunct zur Darstellung vieler theils schon bekannter, theils neuer der Toluolgruppe angehörenden Verbindungen dienen. Wir sind mit der Untersuchung der beiden letzten Kohlenwasserstoffe beschäftigt und haben bis jetzt die folgenden Resultate gewonnen.

Das Toluylen $C_{14}H_{12}$ verwandelt sich durch Aufnahme von Wasserstoff, z. B. beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, leicht in Dibenzyl $C_{14}H_{14}$. Mit Brom vereinigt es sich direct zu Bromtoluylen $C_{14}H_{12}Br_2$, das bei der Destillation oder bei der ersten Einwirkung

von weingeistigem Kali in ölförmiges gebromtes Toluylen $C_{14}H_{11}Br$ übergeht; dieses vereinigt sich wieder mit Brom zur krystallisirten Verbindung $C_{14}H_{11}Br_3$. Bei länger dauernder Einwirkung des weingeistigen Kalis auf Bromtoluylen tritt sämmtliches Brom als Bromwasserstoff aus und es bleibt der in Weingeist und Aether leicht lösliche und in schönen grossen Krystallen anschiessende Kohlenwasserstoff Tolan $C_{14}H_{10}$, der wesentlich verschieden vom gleich zusammengesetzten Anthracen ist. Das Tolan vereinigt sich mit 2 At. Br zum krystallisirenden Bromtolan $C_{14}H_{10}Br_2$, aus welchem bei Behandlung mit weingeistigem Kali Bromkalium und wieder Tolan entstehen, während der Sauerstoff des Kalis den Weingeist zu Aldehyd oxydirt. Wenn man das Verhalten des Bromtolans mit dem des Bromtoluylens gegen weingeistiges Kali vergleicht, so zeigt sich deutlich, wie viel grösseren Widerstand der dem Phenyl, als der dem Methyl angehörende Wasserstoff oxydirenden Einflüssen entgegensetzt.

Toluylen und Tolan stehen in naher Beziehung zur Benzoingruppe. — Aus dem Bromtoluylen entsteht bei Behandlung mit Wasser, Weingeist oder Silberoxyd in höherer Temperatur zugleich mit Toluylen das Benzil:

$$3C_{14}H_{12}Br_2 + 2H_2O = \underset{\text{Benzil}}{C_{14}H_{10}O_2} + \underset{\text{Toluylen.}}{2C_{14}H_{12}} + 6HBr$$

Das Bromtoluylen verhält sich genau wie das Bromür eines zweisäurigen Alkohols und giebt bei wechselseitiger Zersetzung mit Silbersalzen die zusammengesetzten Aether. Mit essigsaurem Silber entsteht das gut krystallisirende essigsaure Toluylen $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$, mit oxalsaurem Silber das oxalsaure Toluylen. Ersteres liefert beim Kochen mit weingeistigem Kali, letzteres bei Behandlung mit weingeistigem Ammoniak den schön krystallisirenden Toluylenalkohol $C_{14}H_{14}O_2$, der nichts Anderes ist, als das Hydrobenzoin Zinin's und wie dieses bei Behandlung mit Salpetersäure in Benzoin $C_{14}H_{12}O_2$ übergeht. Denselben Alkohol haben Church und Claus schon bei Behandlung des Bittermandelöls mit Natriumamalgam und Wasser, Herrmann bei Behandlung der Benzoesäure mit Natriumamalgam und Wasser erhalten. — Unter gewissen Verhältnissen bilden sich aus dem essigsauren Toluylen beim Erhitzen mit weingeistigem Kali nicht Toluylenalkohol, sondern Toluylenäther $C_{14}H_{12}O$, welcher identisch ist mit dem desoxydirten Benzoin Zinin's.

Greifswald, den 3. October 1867.

Notiz über die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Benzoglycolsäure.

Von R. Otto.

Lässt man eine alkalische Lösung von Benzoglycolsäure mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam einige Tage bei mässiger

Wärme in Berührung, so scheidet Salzsäure aus der alkalischen Flüssigkeit ein ölförmiges Product aus, welches nach seiner Reinigung durch Waschen mit Wasser und Aether, aus seiner alkoholischen Lösung als gelbliche, terpentinartige Masse zurückbleibt und nach dem Trocknen im Vacuo neben Schwefelsäure der Formel $C_{18}H_{24}O_7$ [1]) entsprechend zusammengesetzt gefunden wurde. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und reinem Aether, leicht löslich in Benzol, Alkohol und wässrigen Alkalien, von anhaftendem eigenthümlichen, widerlichem, an frische menschliche Fäces erinnerndem, zugleich aromatischem Geruch, welcher namentlich beim Erwärmen hervortritt. Die Verbindung ist eine Säure. Ihr Barymsalz, eine gelbliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, gummiartige Masse, besass die Zusammensetzung $C_{18}H_{22}BaO_7$. Die Lösung des Salzes gab mit essigsaurem Blei, essigsaurem Zink und salpetersauren Silber weisse Niederschläge und wurde durch Eisenchlorid gelbbraun gefällt. Die wässrige Lösung des Silbersalzes würde beim Kochen unter Abscheidung von Silberoxyd zersetzt.

Aus dem zur Reinigung der rohen Verbindung angewandten Aether schieden sich beim Verdunsten desselben bald krystallinisch erstarrende Oeltropfen ab, welche in Weingeist und heissem Wasser leicht löslich waren und aus letzterem in kleinen weissen Nadeln anschossen, die nach ihren Eigenschaften, namentlich nach dem Geruche zu urtheilen, aus Hydrobenzoesäure (Benzoleïnsäure) (vergl. d. Zeitschr. N. F. 1, 122) oder einem wasserstoffärmeren Derivate desselben bestanden haben könnten. Das aus ihnen dargestellte, in kleinen glänzenden Blättchen angeschossene Barymsalz enthielt bei 120° getrocknet 33,9 Proc. Ba. Zur vollständigen Analyse reichte die vorhandene Menge nicht aus. Die Entstehung der Hydrobenzoesäure lässt sich leicht denken, wenn man annimmt, dass bei dem Processe sich ein Theil der Benzoglycolsäure in Benzoësäure und Glycolsäure spaltet. Benzoësäure giebt bekanntlich mit Natriumamalgam Hydrobenzoësäure. Die Entstehung des Hauptproductes $C_{18}H_{24}O_7$ erklärt folgende Gleichung:

$$\underset{\text{Benzoglycolsäure}}{2C_9H_8O_4} + 10H \text{ gaben } \underset{\text{neue Verbindung.}}{C_{18}H_{24}O_7} + H_2O$$

Diese Notizen können vielleicht bei späteren Untersuchungen über denselben Gegenstand als Anhaltspuncte benutzt werden.

Greifswald, Anfang October 1867.

Schwefelhaltige Abkömmlinge des Mesitylens.

Von A. Holtmeyer.

1. *Chlorid der Mesitylenschwefelsäure* $C_9H_{11}SO_2.Cl$. Um diese Verbindung zu erhalten wurde mesitylenschwefelsaures Baryum mit kohlensaurem Natrium in mesitylenschwefelsaures Natrium übergeführt,

1) C = 12; O = 16.

dies sehr sorgfältig getrocknet, mit der nöthigen Menge Phosphorchlorid in einer Retorte gemengt und schwach erhitzt. Ist die Masse in der Retorte unter Entweichen von Phosphoroxychlorid breiig geworden, so wird sie vorsichtig in kaltes Wasser gegossen. Das Chlorid sammelt sich dann als bald erstarrendes Oel unter dem Wasser an.

Das Chlorid ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich und krystallisirt aus Aether in grossen, keilförmigen Tafeln und schmilzt bei 57°. Auf dem Platinblech verbrennt es mit russender Flamme. Mit Natronlauge bildet es sehr schnell mesitylenschwefelsaures Natrium. Bei der trocknen Destillation entwich schweflige Säure und Mesitylen trat auf, wahrscheinlich nur wegen einer Verunreinigung mit Wasser, sonst würde wohl gechlortes Mesitylen entstanden sein. Beim Erhitzen mit Alkohol geht das Chlorid leicht in ein Oel über, welches wohl der Aether der Mesitylenschwefelsäure ist.

2. *Mesitylenschweflige Säure* $C_9H_{11}SO_2.H$. Die Säure erhält man leicht nach dem von Otto zur Darstellung der benzolschwefligen Säure angewandten Verfahren. Das Chlorid der Mesitylenschwefelsäure wurde mit Natriumamalgam fein zerieben und in ein trocknes Gemisch von Benzol und Toluol eingetragen. Ist die bald eintretende Umsetzung unter Wärmeentwicklung erfolgt, so giesst man die Kohlenwasserstoffe ab und zieht die breiige Masse wiederholt mit wenig Wasser aus und fällt die mesitylenschweflige Säure aus dem eingeengten Natronsalz mit Salzsäure.

Die mesitylenschweflige Säure ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich und krystallisirt daraus in nicht glänzenden zolllangen Nadeln, aus Alkohol krystallisirt sie in fächerförmigen Nadelanhäufungen. Die trockne Säure hält sich in trockner Luft sehr unverändert. Sie schmilzt bei 98—99°.

Das Silbersalz der Säure $C_9H_{11}SO_2Ag$ fällt als hellgelbe Gallerte, wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber versetzt.

Das Baryumsalz $(C_9H_{11}SO_2)_2Ba$, durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryum erhalten, bildet lange Nadeln, oder langsam abgeschieden sehr grosse rhomboëdrische Tafeln, die ihr Krystallwasser sehr leicht an der Luft verlieren und trübe werden.

Das Kalksalz bildet büschelförmig vereinigte, leicht lösliche Nadeln; das Kupfersalz dunkelgrüne, dem Kupfervitriol ähnliche Krystalle; das Bleisalz in Wasser leicht lösliche, lange, durchsichtige Nadeln. Eisenchlorid bildet mit der wässrigen Lösung der Säure einen orangegelben Niederschlag. Salpetersaures Quecksilber giebt mit der Säure einen weissen, sich bald schwärzenden, unlöslichen Niederschlag.

Das *Amid* der mesitylenschwefligen Säure $C_9H_{11}SO_2.NH_2$ entsteht aus dem Mesitylenschwefelsäurechlorid mit alkoholischem Ammoniak. Es bildet eine weisse Masse, die in Wasser oder leichter in Alkohol gelöst beim Verdunsten der Lösungen in langen glasglänzenden Nadeln sich abscheidet. Der Schmelzpunct derselben liegt bei 141—142°. Sie verbinden sich weder mit Säuren noch mit Basen.

Mesitylensulfhydrat $C_9H_{11}.SH$. Diese Verbindung entsteht sehr leicht, wenn man Mesitylenschwefelsäurechlorid in eine lebhafte, erwärmte Wasserstoffentwicklung von Zink und Schwefelsäure einträgt und nach einigen Stunden das entstandene Sulfhydrat mit den Wasserdämpfen abdestillirt.

Das Mesitylensulfhydrat bildet eine Flüssigkeit, die bei 228—229° siedet und in einer Kältemischung nicht fest wird. In Alkohol, Aether und Benzol ist es löslich, nicht aber in Wasser. Sein spec. Gewicht wurde zu 1,0192 gefunden.

Das Silbersalz $C_9H_{11}SAg$ entsteht, wenn die alkoholische Lösung des Sulfhydrats mit salpetersaurem Silber versetzt wird. Es bildet einen hellgelben, in kochendem Wasser wenig, leichter in heissem Alkohol löslichen Niederschlag.

Das Quecksilbersalz $(C_9H_{11}S)_2Hg$ aus Quecksilberoxyd mit alkoholischem Sulfhydrat erhalten, bildet einen weissen Niederschlag, der in Wasser nicht, in kochendem Alkohol wenig löslich ist und sich daraus in seidenglänzenden Nadeln abscheidet. Auf dem Platinblech schmilzt die Verbindung zu einem Oel und verbrennt und verflüchtigt sich dann vollständig. Gegen Quecksilberchlorid verhält sich das Mesitylensulfhydrat wie gegen Quecksilberoxyd. Das Mesitylensulfhydrat giebt mit essigsaurem Blei einen orangefarbenen, in heissem Wasser etwas löslichen; mit salpetersaurem Wismuth einen gleichen, aus Alkohol in grünlichgelben Nadeln krystallisirenden; mit salpetersaurem Cadmium einen weissen; mit Palladium einen röthlich braunen; mit Platinchlorid einen grünen Niederschlag. Mit starker Schwefelsäure giebt es eine violette Färbung, auf Wasserzusatz fällt ein in Alkohol violett lösliches Harz.

Mesitylendisulfid $(C_9H_{11})_2S_2$. Diese Verbindung entsteht, wenn man die alkoholische Lösung des Mesitylensulfhydrats mit Natronlauge versetzt. Er bildet hellgelbe, glänzende Blättchen oder Tafeln und schmilzt bei 125°; es ist in Alkohol, Aether und Benzol, aber nicht in Wasser löslich. Eine in Aussehen, Schmelzpunct und Löslichkeit gleiche Verbindung entsteht aus dem Sulfhydrat nach und nach bei der Berührung mit alkoholischem Ammoniak oder Chlorcalciumlösung. Es scheint hier eine langsame Oxydation durch den Sauerstoff der Luft vorzuliegen, da es nur wenig wahrscheinlich scheint, dass man es hier mit einem dem Mesitylensulfhydrat gleich zusammengesetzten Metamesitylensulfhydrat zu thun hat.

Umwandlung des Mesitylenoxyds in Mesitylen und einen Kohlenwassserstoff $C_{10}H_{14}$.

Von A. Holtmeyer.

Käufliches trocknes Aceton wurde mit Salzsäure gesättigt und nachdem es 8 Tage gestanden hatte, mit Wasser gewaschen. Die in

Wasser unlöslichen Verbindungen wurden getrocknet und destillirt und der zwischen 90—100° siedende Theil mit alkoholischem Kali behandelt. Es schied sich Chlorkalium ab und Wasser fällte aus dem Gemisch ein Oel. Dieses Oel zeigte keinen bestimmten Siedepunct, bei der Destillation desselben ging bei 128—130° etwas Mesityloxyd über, später Phoron u. s. w.

Das bei diesem Versuch erhaltene Mesityloxyd wurde nochmals mit alkoholischer Kalilauge behandelt, um es von chlorhaltigen Verbindungen zu befreien. 80 Grm. des so gereinigten und bei 128—130° siedenden Mesityloxyds wurden dann mit dem halben Volumen starker Schwefelsäure gemischt und zwei Tage stehen gelassen und dann das Gemisch destillirt. Man erhielt einen bei 163—166° und einen bei 195° siedenden Kohlenwasserstoff.

Der bei 163—166° siedende Kohlenwasserstoff war Mesitylen, wie aus der Analyse und dem Schmelzpunct (224—225°) seiner Tribromverbindung $C_9H_9Br_3$ hervorging, die durch Zusatz von Brom bei guter Abkühlung in langen Nadeln erhalten worden war. Hiernach ist Mesityloxyd ein Zwischenglied zwischen Aceton und Mesitylen

1. $\underset{\text{Aceton}}{2(C_3H_6O)} - H_2O = \underset{\text{Mesityloxyd}}{C_6H_{10}O}$ 2. $\underset{\text{Mesityloxyd}}{3(C_6H_{10}O)} - 3H_2O = \underset{\text{Mesitylen}}{2(C_9H_{12})}$.

Freilich muss nach dieser Auffassung angenommen werden, dass ein Atom Mesityloxyd unter Wasserverlust in zwei Atome Mesitylen gleichmässig vertheilt ist, oder dass sich das Mesityloxyd unter dem Einfluss von Schwefelsäure vorher verdreifacht hat und dann nach Gleichung 2 zerfällt.

Der bei 195° siedende Kohlenwasserstoff wurde leichter aus den Rückständen von der Mesitylendestillation erhalten, besonders reichlich, wenn man die Schwefelsäure und das Aceton sehr lange hatte stehen lassen. Dieser Kohlenwasserstoff wird sehr verunreinigt mit Schwefelverbindungen, darunter wohl Mesitylenmercaptan, gewonnen, von welchen man ihn durch häufige Destillation über Natrium befreit.

Dieser bei 193—195° siedende Kohlenwasserstoff zeigte die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$. Mit 4 Aequivalenten Brom giebt er eine aus kochendem Alkohol in Nadeln krystallisirende Bromverbindung, die zwischen 196—202° schmilzt und bei der Analyse Zahlen gab, die annährend der Formel $C_{10}H_{12}Br_2$ entsprachen. Mit rauchender Salpeterschwefelsäure entsteht eine Nitroverbindung, die mit Wasser und Natronlauge gewaschen und aus kockendem Alkohol, Aether oder Benzol krystallisirt, glänzende Nadelbüschel bildet. Die Zahlen der Analyse entsprachen der Formel $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$. Wird der Kohlenwasserstoff in Schwefelsäure gelöst, dann mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryum die Säure abgesättigt und das schwefelsaure Baryum abfiltrirt, so erhält man eine Lösung, aus der sich ziemlich lösliche fettglänzende Nadeln absetzen, deren Baryumgehalt folgender Zusammensetzung $(C_{10}H_{13}SO_2O)_2Ba$ entspricht. Mit einem Gemisch von 2 Th. gewöhnlicher Salpetersäure und 1 Th. Wasser

lässt sich der Kohlenwasserstoff oxydiren. Die so gebildete Säure durch Destillation mit Wasserdämpfen von Nitroverbindungen befreit, bildet eine weisse krystallinische Masse, aus der durch Kochen mit kohlensaurem Baryum ein in Warzen krystallisirendes Baryumsalz erhalten werden kann. Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs macht sich der Geruch der Buttersäure bemerkbar.

Beitrag zur Kenntniss der Fischgalle.

Von Robert Otto.

Die Untersuchungen verschiedener Fischgallen[1] — der Steinbutte (Pleuronectes maximus), des Kabeljau (Gadus Morrhua), des Hechtes (Esox Lucius), des Barsch (Perca fluviatilis), des Wels (Silurus), des Stör (Acipenser) — haben zu dem Ergebnisse geführt, dass in ihnen eigenthümliche Gallensäuren nicht vorkommen. In allen wurden vorwiegend Taurocholsäure, keine oder nur ganz geringe Mengen von Glycocholsäure gefunden, in den Seefischen merkwürdiger Weise vorwiegend an Kalium, in den Süsswasserfischen theils an Kalium, theils an Natrium gebunden.

Die Galle des Hornfisches (Bellone vulgaris), wovon mir eine Quantität zur Verfügung stand, stellt in frischem Zustande eine dickliche, nicht fadenziehende, schwach alkalische Flüssigkeit dar, von fischigem Geruche, welcher auch den aus ihr dargestellten Präparaten hartnäckig anhaftet, und gelbbrauner, niemals schön grüner Farbe. Sie giebt mit salpetriger Salpetersäure die Gmelin'sche Gallenfarbstoff-Reaction. Die durch absoluten Alkohol vom Schleime befreite Galle lässt sich mit Thierkohle rasch und vollständig entfärben; durch Aether wird aus dieser Flüssigkeit ein anfangs pflasterartiger Niederschlag gefällt, welcher aber nach einiger Zeit in ein Haufwerk von wavellitartig gruppirten Krystallen überging, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösten zu einer schwach alkalischen, bittersüss schmeckenden Flüssigkeit. Diese wurden kaum durch neutrales essigsaures Blei, Salzsäure, Schwefelsäure, wohl aber durch Bleiessig und auch concentrirte Kalilauge gefällt.

Die bei 110—115° getrockneten Krystalle enthielten

6,2 Proc. Schwefel
3,3 „ Stickstoff
3,7 „ Natrium } als Mittel aus 2 Versuchen.
2,0 „ Kalium }

Da 6,2 Proc. Schwefel fast der ganzen Menge Stickstoff 2,7 Proc.

---

1) Vergl. Strecker Ann. Ch. Pharm. 70, 169. Schlossberger ebenda 102, 91; 108, 66; 110, 244. Scheerer Verhandl. d. physic. med. Ges. zu Würzburg 7, 269.

entsprechen (der Schwefel ausschliesslich für Taurin berechnet), so enthält die Galle vorzugsweise schwefelhaltige Gallensäuren, nur kleine Mengen schwefelfreier (Glycocholsäure). Hiermit stimmten auch die durch Zersetzung der gereinigten Galle mit Baryumhydrat erhaltenen Producte überein. Es traten dabei auf vorzugsweise Taurin, kleine Mengen Glycocole. Die gleichzeitig entstandene Säure war identisch mit der gewöhnlichen Cholsäure, wurde aus ihrer alkalischen Lösung anfangs pflasterartig gefällt, und war dann in Aether und Alkohol leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirte sie, wenn diese bis zur milchigen Trübung mit Wasser versetzt wurde, in kleinen meistens concentrisch zusammengewachsenen Nadeln, die nach der Formel $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$ [1]) zusammengesetzt gefunden wurden. Das Krystallwasser entwich beim Erhitzen bis auf 130°. Die krystallisirte Säure war in Aether so gut wie unlöslich. Die Galle des Hornfisches enthält demnach wie die anderen untersuchten Fischgallen vorzugsweise Taurocholsäure, wenig Glycocholsäure.

Ausserdem wurden in ihr gefunden Glyceride flüssiger Säuren und kleine Mengen Cholesterin; die Aschenbestandtheile waren die gewöhnlichen.

Auffällig, weil mit den bisherigen an Seefischen gemachten Beobachtungen nicht im Einklange, ist der gleichzeitige Gehalt der Asche an Kali und Natron und das Ueberwiegen des letzteren. Die Fische waren in dem sogenannten Greifswalder Bodden, dem zwischen der Greifswalder Küste und Rügen gelegenen Theile der Ostsee gefangen worden, woselbst sie sich dauernd aufhalten[2]).

Greifswald, am 18. Octbr. 1867.

Ueber die Constitution des Biurets.

Von H. Huppert und J. Dogiel.

In seinem Lehrbuch der organischen Chemie S. 199 führt Erlenmeyer das Biuret als Allophansäure-Amid auf, ohne indess directe Beweise für diese Ansicht beizubringen und ohne dass solche vorgelegen zu haben scheinen. Dieser Ausspruch Erlenmeyer's, von welchem wir erst jetzt Kenntniss erhalten haben, veranlasst uns zu der vorläufigen Mittheilung, dass es uns in der That gelungen ist, den Allophansäureäther in Biuret überzuführen; unsere dabei gemachten Erfahrungen werden wir an einem andern Orte ausführlich darlegen.

Wir haben diesen Versuch angestellt, weil genügende Gründe zu

1) C = 12; O = 16; S = 32.

2) Das Wasser der Ostsee ist bekanntlich nicht sehr salzreich. Es enthält z. B. bei Putbus (Insel Rügen) nur 17 Proc., in der Nähe Greifswalds voraussichtlich noch weniger.

der Vermuthung vorliegen, dass das Kreatin nichts Anderes als das Amid der Methylhydantoinsäure (das Kreatinin des Methylhydantoins) ist, und weil die Allophansäure mit der Methylhydantoinsäure (sowie noch einer Anzahl anderer Körper) in eine Reihe gehört; denn während man die Allophansäure als Harnstoff (= Amid der Carbaminsäure) betrachten kann, in welchem das basische Amid durch den Amidrest der Carbaminsäure (Carbaminsäure minus Wasserstoff) ersetzt ist, kann die Methylhydantoinsäure als Harnstoff aufgefasst werden, in welchem dasselbe Amid ersetzt ist durch den Amidrest des Sarkosins (Methylamidoessigsäure minus Wasserstoff); durch Vertretung des basischen HO in der Carbaminsäure durch H_2N wird die Allophansäure zu Biuret, und durch die gleiche Vertretung des basischen HO in der Methylamidoessigsäure die Methylhydantoinsäure zu Kreatin. Folgende Formeln werden diese Verhältnisse veranschaulichen.

$$C\left\{\begin{array}{l}H_2\\O\\HO\end{array}\right\}N$$

Carbaminsäure

$$C\left\{\begin{array}{l}H_2\\O\\H_2N\end{array}\right\}N$$

Harnstoff

$$\left.\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}H_2\\O\end{array}\right.\\C\left\{\begin{array}{l}H\\O\\HO\end{array}\right\}N\end{array}\right\}N$$

Allophansäure

$$\begin{array}{l}CN\\HO\end{array}$$

Cyansäure

$$\begin{array}{l}CN\\H_2N\end{array}$$

Cyanamid

$$C\left\{\begin{array}{l}CNH\\O\\HO\end{array}\right\}N$$

Dicyansäure

$$\left.\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}H_2\\O\end{array}\right.\\C\left\{\begin{array}{l}H\\O\\H_2N\end{array}\right\}N\end{array}\right\}N$$

Biuret

$$\left.\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}H_2\\O\end{array}\right.\\C\left\{\begin{array}{l}CH_2.CH_3\\O\\HO\end{array}\right\}N\end{array}\right\}N$$

Methylhydantoinsäure

$$\left.\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}H_2\\O\end{array}\right.\\C\left\{\begin{array}{l}CH_2.CH_3\\O\\H_2N\end{array}\right\}N\end{array}\right\}N$$

Kreatin

$$C\left\{\begin{array}{l}CNH\\O\\H_2N\end{array}\right\}N$$

Cyanharnstoff

$$C\left\{\begin{array}{l}CH_2.CN.CH_3\\O\\HO\end{array}\right\}N$$

Methylhydantoin

$$C\left\{\begin{array}{l}CH_2.CN.CH_3\\O\\H_2N\end{array}\right\}N$$

Kreatinin

Die Ueberführung der Allophansäure in Biuret haben wir nun deshalb versucht, weil diese leichter zu beschaffen war, als die Methylhydantoinsäure, und weil der Ausfall des Versuchs Aufschluss über die Möglichkeit der Darstellung von Kreatin aus der Methylhydantoinsäure, von Kreatinin aus dem Methylhydantoin zu geben versprach. Versuche in letzterer Richtung hat der Eine von uns begonnen und behalten wir uns die Ausführung derselben vor.

Bei dieser Gelegenheit wollten wir noch eine Methode angeben,

durch welche es gelingt, Biuret leichter als durch das gewöhnliche Verfahren (Schmelzen von Harnstoff) darzustellen. Wir haben nämlich bemerkt, dass die Cyanursäure, wenn man sie nach Würtz durch Leiten von Chlor in geschmolzenen Harnstoff darstellt, nicht frei von Biuret erhalten wird, sobald man die Temperatur eine gewisse Grenze (etwa 150°) nicht überschreiten lässt, was sich aus andern Gründen nicht empfiehlt; wenn man die so dargestellte Cyanursäure ganz rein haben will, darf man nicht unterlassen, sie in heisser concentrirter Schwefelsäure zu lösen. Lässt man nun auf Harnstoff bei 150° Chlor nur so lange einwirken, bis die Masse nur teigig geworden ist, so besteht das Product gröstentheils aus Biuret, von welchem man die geringe Menge gleichzeitig entstandener Cyanursäure durch Fällen mit Bleiessig trennt; durch Umkrystallisren erhält man das Biuret rein. Die Verwandlung des Harnstoffs in Biuret ist nach diesem Verfahren in ein paar Stunden beendet.

Leipzig, 16. October 1867.

Zinnchlorür mit Chlornatrium.

Von Dr. C. Noellner.

Wie bekannt, sind die Chlorverbindungen des Zinns sehr leicht geneigt Doppelsalze zu bilden und wurden davon auch schon eine Reihe untersucht und beschrieben, allein ich suche vergeblich nach Verbindungen des Chlorürs mit Chlornatrium, während eine solche mit dem Chlorid beschrieben ist.

Vor einiger Zeit erhielt ich nun zufällig einen krystallinischen Niederschlag durch Vermischen einer concentrirten Zinnsalzlösung mit kochsalzhaltiger Salzsäure, der unter dem Mikroskop oberflächlich betrachtet, meist als regelmässige sechseckige Sterne, bisweilen auch als viereckiges Kreuz erschien; bei näherer Untersuchung sind es aber Würfel und Cubo-Octaeder, auf deren Flächen sich immer kleinere Würfel aufgesetzt haben, demnach grade umgekehrt wie bei der Pyramidenbildung des Kochsalzes, wo die Pyramidenbildung von der Spitze aus beginnt; ferner verhalten sich diese Sterne unter dem Polarisationsapparat völlig indifferent, zum Beweis, dass sie dem regulären Krystallsystem angehören. In Wasser sind dieselben in kleinster Menge löslich, weshalb sie bisher der Beobachtung entgangen sein mögen, aber in sehr saurer concentrirter Zinnsalzlösung sind sie schwer löslich und in starkem Weingeist sind sie als unlöslich zu bezeichnen.

Um sie rein zu erhalten, muss man daher vorerst durch schwaches Pressen in feiner alter Leinwand die überschüssige saure Zinnsalzlösung davon entfernen und den letzten Rest durch Waschen mit stärkstem Weingeist davon trennen. Noch in der Lauge gesehen sind die Krystalle wasserhell, getrocknet aber stellen sie ein weisses krystallinisches Pulver dar, welches zwischen den Fingern sich wie Kalisalpeter

anfühlt und dabei auch ein ähnliches, mit weichem Schnee, wenn man ihn ballt, zu vergleichendes Geräusch giebt. Mit Wasser angefeuchtet reagiren sie sauer, auch wenn sie mit grossem Ueberschuss von Weingeist so lange ausgewaschen, dass im Waschwasser nicht die geringste saure Reaction mehr zu erkennen ist.

Für sich im Platintiegel geglüht hinterlassen sie Zinnoxyd, aus dem sich das Kochsalz mit Wasser auswaschen lässt.

3 Grm. geben 2,958 Rückstand, woraus Wasser 2,907 Kochsalz auszieht und 0,048 Zinnoxyd hinterlässt, demnach:

Zinnchlorür	1,5
Kochsalz	97,0
Verlust, Wasser	1,5
	100,0

Da die erhaltenen Zahlen keinem eigentlichen Doppelsalze entsprachen, so wurden die Versuche mit nochmals wiederholt ausgewaschenem Salz vorgenommen, aber das Resultat blieb immer dasselbe, so dass sich eine dem Eisensalmiak analoge Verbindung vermuthen lässt.

Ueber Salpetersäurebestimmung.

Von Dr. C. Noellner.

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure war von jeher als schwierige Aufgabe in den verschiedenen Lehrbüchern bezeichnet worden, die um so schwieriger ausfallen musste, je unreiner der auf Salpetersäure zu prüfende Stoff war. In Fabriken, welche sich mit der Umwandlung des Natronsalpeters in Kalisalpeter beschäftigen, sammeln sich aber die fremden Salze der angewandten Rohstoffe in so grosser Menge an, dass es unmöglich wird, eine der in Lehrbüchern vorgeschlagenen Methoden der Salpetersäurebestimmung in Anwendung zu bringen. Da es aber für Fabriken höchst wichtig ist den Salpetersäuregehalt solcher Laugen genau kennen zu lernen, ehe sie aus dem Geschäft als werthlos entfernt werden, so verfiel ich schon seit einer Reihe von Jahren auf eine Methode, die sich mir immer mehr als practisch bewährt hat, so dass ich keinen Anstand nehme, sie allen Sachkennern zur Prüfung und Anwendung vorzulegen.

Das Wesentliche dieser Methode besteht darin, dass das *salpetersaure Ammoniak* in Weingeist, ja selbst absolutem Weingeist *leicht löslich* ist, während die meisten andern Salze und namentlich schwefelsaures Ammoniak darin unlöslich sind. Erwärmt man daher eine fragliche Lauge oder Salz, etwa 1 Grm. (bei einem Salpetersäuregehalt von mehr als 10 Proc. auch nur $^1/_2$ Grm.) mit *schwefelsaurem Ammoniak* und wenig Wasser, so wird sich sogleich *salpetersaures Ammoniak* und das entsprechende schwefelsaure Salz bilden. Bei Zusatz vom absoluten Weingeist bleibt das gebildete salpetersaure Ammoniak in Lösung und die ganze Reihe schwefelsaurer Salze, Chlormetalle, Kali-, Natron-, Kalk-, Magnesia- u. s. w. Salze, werden

sogleich gefällt und nach einigen Minuten Stehenlassen hat man den ganzen Salpetersäuregehalt, in welcher Form derselbe auch darin enthalten gewesen sein mag, im reinen Filtrat. Setzt man nun zum Gesammtfiltrat eine ebenfalls weingeistige, wenn nöthig filtrirte Lösung von reinem *Aetzkali*, so wird sich sogleich *salpetersaures Kali* als unlöslich in Weingeist niederschlagen, während Ammoniak frei wird, und durch Auswaschen mit Weingeist wird die letzte Spur überschüssig zugesetztes Aetzkali entfernt und der Niederschlag im Wasserbad getrocknet.

Hat man kein chemisch reines, sondern käufliches kieselsäurehaltiges Aetzkali angewendet, so enthält der scharf getrocknete Niederschlag immer unlösliche Kieselerde und erst durch Wiederauflösen in Wasser, Filtriren und Eindampfen erhält man das reine salpetersaure Kali für die Waage.

Bei geringem Salpetersäuregehalt ist es in solchem Falle aber auch am einfachsten, den Salpeterniederschlag mit etwas Kochsalz und Kohle zu mengen, zu verpuffen und das gebildete kohlensaure Kali durch Titriren mit Weinsäure zu bestimmen. 1,088 Weinsäure ($\overline{T}\dot{H}$), neutralisiren 1, kohlensaures Kali, entsprechend 1,5 Kalisalpeter = 0,8 Salpetersäure. Dass man bei Flüssigkeiten mit freier Salpetersäure diese nur mit Ammoniak zu sättigen und wie oben weiter zu behandeln hat, bedarf wohl keiner Erwähnung.

Berichtigung.

Von A. Claus.

Bei der Mittheilung meiner frühern Untersuchung über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylwasserstoff (Ann. Ch. Pharm. 137, 92) hatte ich die gleiche Reaction für Cuminol anhangsweise erwähnt, und aus einer Analyse für den im letzteren Fall erhaltenen, krystallisirten, indifferenten Körper die Formel $\Theta_8H_9\Theta$ abgeleitet. Die Angabe dieser letzteren Formel ist, worauf auch Fittig in einer Anmerkung zu einem Auszug in dieser Zeitschrift (N. F. 2, 129) aufmerksam gemacht hat, eine irrthümliche, wiewohl die von mir angeführte Analyse ihre Richtigkeit hat. Ich habe mich nämlich neuerdings an dem von der früheren Untersuchung aufbewahrten Präparat überzeugt, dass dasselbe nicht rein, sondern durch einen Gehalt an Cuminsäure verunreinigt ist. Die mit der gereinigten Substanz angestellten Analysen führen zur empirischen Formel $\Theta_{10}H_{13}\Theta$. Dieser Zusammensetzung entsprechen: C = 80,5 Proc, H = 8,7 Proc., während sich aus der Formel der Cuminsäure berechnen: C = 73,1 Proc., H = 7,3 Proc. Man sieht also leicht, wie ich aus einem Gemenge der beiden Körper das früher mitgetheilte Resultat erhalten konnte. — Uebrigens das angeführte Verhalten gegen Schwefelsäure kommt der gereinigten Substanz natürlich ebenfalls zu.

Neue Untersuchungen über die Isomerie.

Von A. Oppenheim.

(Compt. rend. 65, 345 u. 408.)

Der Verf. hat das Verhalten des Allylchlorürs und des gechlorten Propylens, deren Verschiedenheit er schon früher (diese Zeitschr. N. F. 2, 339) nachgewiesen hat, näher studirt.

I. Lässt man Schwefelsäure tropfenweise in gechlortes Propylen fallen, so entwickeln sich Ströme von Salzsäure. Die Reaction ist schon in der Kälte vollständig, aber man muss schliesslich erwärmen, um die Salzsäure zu verjagen. Es ist klar, dass das gechlorte Propylen sich hierbei spaltet in Salzsäure und den Rest C_3H_4, welcher mit der Schwefelsäure in Verbindung tritt. Verdünnt man die Masse nachher mit dem 8fachen Vol. Wasser, destillirt und sättigt das Destillat mit kohlensaurem Kalium, so scheidet sich an der Oberfläche eine ölige Schicht ab, welche nichts Anderes als Aceton ist. Sie hat den Siedepunkt (56—58°) und den characteristischen Geruch des Acetons, verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien und giebt beim Behandeln mit feuchtem Siiberoxyd ameisensaures Silber.

Auf das Amylchlorür, das Chlorhydrin des Glycols und das Chlorbenzyl wirkt Schwefelsäure in derselben Weise unter Salzsäureentwicklung ein.

Das Allylchlorür verhält sich ganz anders. Die Schwefelsäure verkohlt einen Theil desselben, verbindet sich mit der Hauptmenge und bei der Destillation aus dem Wasserbade liefert das nicht mit Wasser verdünnte Product eine kleine Menge eines Chlorürs, welches den Siedepunkt (93—96°) und auch die Zusammensetzung des Propylenchlorürs $C_3H_6Cl_2$ hat. Es verbindet sich demnach ein Theil des Chlorallyls mit der durch die Zersetzung eines anderen Theiles frei gewordenen Salzsäure. Das gebromte Aethylen vereinigt sich mit Bromwasserstoffsäure, giebt dabei aber kein Aethylenbromür sondern das isomerische Aethylidenbromür. Diese von Reboul gemachte, aber noch nicht publicirte Beobachtung zeigt einen neuen Unterschied zwischen den gechlorten Kohlenwasserstoffen $C_nH_{2n-1}Cl$ und ihren Isomeren aus der Allylreihe. — Wird das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Allylchlorür mit dem 8fachen Vol. Wasser verdünnt, der Destillation unterworfen und das Destillat mit kohlensaurem Kalium gesättigt, so scheidet sich eine Flüssigkeit ab, welche fast vollständig zwischen 126 und 128° siedet, die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des Propylglycolchlorhydrins C_3H_7ClO besitzt und mit festem Kalihydrat das bei 35° siedende Propylenoxyd liefert. — Diese Synthese ergiebt für das Propylglycolchlorhydrin die letztere der beiden möglichen Formeln

$$(CH_3—CHCl—CH_2HO) \text{ oder } (CH_3—CH, HO—CH_2Cl)$$

denn, welches auch die Constitution des Allylchlorürs sei, so ist das

Chlor doch nothwendig mit einem Atom des äusseren und nicht des mittleren Kohlenstoffs verbunden.

II. Beim Zusammenbringen mit conc. Jodwasserstoffsäure erhitzt sich das Allylchlorür und geht unter Freiwerden von Jod und Salzsäure in Isopropyljodür über. Das gechlorte Propylen dagegen verbindet sich leicht mit Jodwasserstoffsäure, wenn man es mit einer concentrirten Lösung derselben mehrere Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Das Product ist ein schweres, wenig gefärbtes Oel, welches sich bei der Destillation, selbst im Vacuum, zersetzt und unter einem Druck von 1 Centim. zwischen 110 und 150° übergeht. Die zwischen 110 und 130° aufgefangene Portion hatte die Zusammensetzung Θ_3H_5Cl, HJ. Ein gechlortes Acetat konnte der Verf. aus dieser Verbindung weder durch Erhitzen mit alkoholischem essigsaurem Kalium noch mit essigsaurem Silber erhalten. Bei der ersten Reaction enthielt das Product noch Jod, bei der zweiten war mit dem Jod auch Chlor ausgetreten. Auf benzoësaures Silber wirkt das Jodochlorür schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig ein und es entsteht eine Verbindung, die aus Aether in grossen farblosen Krystallen erhalten wird. Diese haben dieselbe Zusammensetzung wie das benzoësaure Propylen, sind aber in ihrer Krystallform und ihren Eigenschaften verschieden davon. Wasser verwandelt sie in Benzoësäure und ein lösliches Liquidum, welches den Geruch des Acetons besitzt. Aceton entsteht gleichfalls, wenn man das Chlorojodür mit feuchtem Silberoxyd erwärmt. Die Bildung des Chlorojodürs und die Zersetzung desselben muss demnach nach den Gleichungen

$$(\Theta H_3-\Theta Cl-\Theta H_2) + HJ = (\Theta H_3-\Theta ClJ-\Theta H_3)$$
$$\text{und } (\Theta H_3-\Theta ClJ-\Theta H_3) + Ag_2\Theta = (\Theta H_3-\Theta\Theta-\Theta H_3)$$

vor sich gehen und in der krystallisirten Benzoësäure-Verbindung ist das Cl und J durch zwei Mol. des Restes $\Theta_7H_5\Theta_2$ vertreten. Man kann deshalb diesen Körper als eine Verbindung von Aceton mit Benzoësäure-Anhydrid und anolog mit den von Geuther entdeckten Aldehydverbindungen ansehen.

Das eben beschriebene Jodochlorür ist natürlich verschieden von der Verbindung, die Simpson aus Propylen mit Chlorjod erhielt und die nach einer bis jetzt nicht publicirten Beobachtung von Simpson bei der Einwirkung von Silberoxyd gewöhnliches Glycol liefert. Die vom Verf. dargestellte Verbindung hat bei 0° das spec. Gewicht 1,824, die von Simpson 1,932. Die erstere Verbindung entspricht dem Methylchloracetol von Friedel, man könnte sie deshalb *Methyljodchloracetol* und die daraus erhaltene Bensoësäure-Verbindung *Methylbenzacetol* nennen.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die beiden isomeren Verbindungen und die Zersetzungen lassen sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

I. $(CH_3-CCl-CH_2) + H_2SO_4 = (CH_3-C[SO_4]''-CH_3) + HCl$
gechlortes Propylen.

$CH_3-C(SO_4)-CH_3 + H_2O = (CH_3-CO-CH_3) + H_2SO_4$
Aceton.

II. $(CH_2-CH-CH_2Cl) + H_2SO_4 = (CH_3-CH[HSO_4]'-CH_2Cl)$
Allylchlorür.

$(CH_3-CH[HSO_4]'-CH_2Cl) + H_2O = (CH_3-CH,HO-CH_2Cl)$
Propylglycolchlorhydrin

$+ H_2SO_4.$

Jedoch sind die Formeln der Sulfosäuren noch hypothetisch.

III. Das gechlorte Propylen giebt nach den Untersuchungen von Friedel mit Brom das bei 170° siedende Bromür $C_3H_5ClBr_2$. Eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kalium verwandelt dasselbe unter gleichzeitiger Bildung von Bromkalium und Essigäther in C_3H_4ClBr, welches bei 105—115° (105° nach Friedel) siedet und bei langem Erhitzen mit alkoholischem essigsauren Kalium in Propargyläther $C_3H_3(C_2H_5)O$ übergeht.

Das Allylchlorür giebt mit Brom unter heftiger Reaction ein farbloses, bei 195° constant siedendes Bromochlorür des Allyls $C_3H_5ClBr_2$, aus welchem der Verf. weder durch festes, noch durch alkoholisches Kali ein reines gebromtes Allylchlorür erhalten konnte. Die Analyse mehrerer Portionen, die bei fractionirter Destillation des so erhaltenen Productes aufgefangen waren, machen es wahrscheinlich, dass der Siedepunkt dieses Chlorürs bei 124—130° liegt. Ueberschüssiges alkoholisches Kali verwandelt es in Propargyläther.

Wasserstoffsuperoxyd verbindet sich bei mehrwöchentlicher Berührung mit keinem der beiden isomeren Chlorüre.

Untersuchungen über die chemische Constitution der Fluorverbindungen und über die Abscheidung des Fluors.

Von Prat.

(Compt. rend. 65, 345.)

Der Verf. glaubt, dass man sich bis jetzt in Betreff der Zusammensetzung der Fluorverbindungen und in der Theorie des Fluors geirrt habe. Nach seiner Ansicht sind die Fluorüre Oxyfluorüre und das Atomgewicht des Fluors ist höher, als man es bisher angenommen hat. Das Fluorcalcium besteht aus 2 Aeq. Calcium = 40, 1 Aeq. Sauerstoff = 8 und 1 Aeq. des neuen Fluors = 29,6. Verdoppelt man das alte Aequivalent des Fluors = 19, so hat man 38 und dieses ist nahezu die Summe der Aequivalente von Sauerstoff 8 und dem neuen Fluor 29,6. Um das neue Fluor zu erhalten, genügt es, das Fluorcalcium mit chlorsaurem oder besser mit überchlorsaurem Kali

zu erhitzen. Es entwickelt sich Sauerstoff und ein Körper, der von Silber absorbirt wird. Die so entstehende Verbindung ist wirkliches Fluorsilber, unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak und aus dieser Lösung wieder fällbar durch Salpetersäure. Am Lichte verändert es sich noch rascher, als das Chlorsilber. Chlor und Sauerstoff greifen es selbst beim Schmelzpuncte nicht an, von Kalium wird es bei beginnender Rothglühhitze zersetzt. Die Analyse ergab 78,5 Proc. Silber und dieses entspricht einer Verbindung von 1 Aeq. Ag mit 1 Aeq. des wirklichen Fluors. Dieses in Wasser unlösliche Fluorsilber ist beständig, zeigt die grösste Analogie mit dem Chlorsilber und ist ganz verschieden von dem bis jetzt sogenannten Fluorsilber, welches nach dem Verf. in wasserhaltigem Zustande nach der Formel AgFl, AgO, HO und im wasserfreien nach der Formel AgFl, AgO zusammengesetzt ist. Das Fluor verbindet sich mit dem Chlor, wenn man verdünnte Flusssäure in eine Lösung von unterchloriger Säure giesst

$$FlH, HO + ClO = 2HO + FlCl$$

Das Fluorchlor ist gasförmig und intensiver gefärbt, als das Chlor. Es verwandelt Silber in ein Gemenge von Chlor- und Fluorsilber.

Man erhält das freie Fluor durch Erhitzen von gewöhnlichem Fluorblei[1]) mit 5 Theilen Salpeter oder mit 2 Theilen Mangansuperoxyd in einer Platinretorte. Es entwickelt sich Sauerstoff und Fluor. Zur Entfernung des Sauerstoffs leitet man das Gasgemisch über erhitzten Aetzbaryt.

Das Fluor ist ein fast farbloses Gas von chlorähnlichem Geruch. Es raucht sehr deutlich an der Luft, ist nicht brennbar, schwerer als die Luft, entfärbt Indigo, röthet und entfärbt Lackmus. Mit Ammoniak bildet es Nebel. Es zersetzt das Wasser augenblicklich schon bei gewöhnlicher Temperatur, verbindet sich mit Wasserstoff im zerstreuten Lichte, zersetzt gasförmige Salzsäure und macht Brom und Jod aus ihren Verbindungen frei. Es verbindet sich mit Bor, Silicium und allen Metallen der fünf ersten Gruppen.

Darstellung von Kaffeesäure. Von Hlasiwetz. — H. Trommsdorff in Erfurt bereitet ein Extract. Coffeae alc. (1 Pfd. zu 5 Thlr. 10 Sgr.), von diesem nimmt man 50 Grm., löst sie in 100—150 Cc. warmen Wassers, fügt 50 Grm. festes Alkali hinzu und lässt das Gemisch in einem geräumigen Kolben mit einem Kühler, eine Stunde lang kochen. Dann wird der Inhalt ausgegossen, mit 200 Cc. Wasser nachgespühlt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, filtrirt und mit Aether dreimal ausgeschüttelt. Der Aether wird dann abdestillirt und die Säure mit Thierkohle behandelt. 50 Grm. Ext. geben 6—7 Grm. Kaffeesäure. (Akad. z. Wien. 55, 340 [1867].)

---

1) In einer späteren Notiz (Compt. rend. 65, 511) berichtigt der Verf. einen Schreibfehler. Statt Fluorblei soll es heissen Fluorkalium (Oxyfluorkalium). Das Oxyfluorblei giebt beim Erhitzen mit Salpeter allerdings auch Fluor, aber bei der doppelten Zersetzung der beiden Salze in der Hitze entsteht gleichzeitig viel freie Untersalpetersäure. F.

Ueber die Darstellung krystallisirter Körper mittelst des Löthrohrs und über Titansäure. Von G. Rose. — Der Verf. hat gefunden, dass das Trübewerden der Löthrohrperlen stets auf einer Krystallausscheidung in der geschmolzenen Masse beruht. Die Krystalle kann man nach dem Breitdrücken der Perle oder nachdem man die Perle aufgelöst und die Krystalle auf einer Glastafel gesammelt hat, unter dem Mikroskop beobachten. So giebt *Titansäure Anataskrystalle.*

Wird Titansäure in einem bedeckten Tiegel mit krystallisirtem Phosphorsalz geschmolzen, so erhält man einen blauen Glasfluss, in dem Krystalle eingeschlossen sind. Erhitzt man ein kleines Stück der blauen Schmelze in der äusseren Flamme, so scheiden sich Krystalle ab, die sich in ihrer Gestalt (reguläre Octaëder) und im optischen Verhalten von den Anataskrystallen unterscheiden, vielleicht: $TiOTi_2O_3$.

Silicate und Phosphorsalz. Der Verf. bemerkt, dass die im Phosphorsalz sich abscheidende Kieselsäure wahrscheinlich krystallisirt ist, da sie in Kali unlöslich ist. (Akad. z. Berlin, 1867, 129.)

Ueber phosphorige Säure und ihre Salze. Von C. Rammelsberg. — *Ein* Atom chemisch gebundenes Wasser enthalten die Salze der phosphorigen Säure mit: Zn, Co, Mn, Cd, Pb, Cu, Fe (Oxyd) und nach Würtz die der Alkalien ($H.R_2P\Theta_3$).

Zwei Atome chemisch gebundenes Wasser enthalten die Salze von: Ba, Sr, Ca, Mg, Ni ($H_4\ddot{R}_2P_2\Theta_7$). Ausserdem enthalten alle diese Salze bei 150—200° entweichendes Krystallwasser. Der als chemisch gebunden bezeichnete Wassergehalt tritt beim Erhitzen nicht als Wasser aus. Ferner hat der Verf. einmal ein Magnesiumsalz mit *einem* und ein Zinksalz mit *zwei* Atomen Wasser beobachtet.

$HPbP\Theta_3$		$H_4Ba_2P_2\Theta_7$
$2HCdP\Theta_3 + 3$ aq.		$H_4Sr_2P_2\Theta_7 + 2$ aq.
$HMnP\Theta_3 +$ aq.		$H_4Ca_2P_2\Theta_7 + 2$ aq.
$HCoP\Theta_3 + 2$ aq.		$H_4Mg_2P_2\Theta_7 + 5$ aq.
$HZnP\Theta_3$ }		„ „ $+ 12$ aq.
$2HZnP\Theta_3 + 5$ aq. }		$H_4Ni_2P_2\Theta_7 + 6$ aq.
$H_3FeP_3\Theta_9 + 9$ aq.	u. die Salze von K, Na, NH_4 u. Cu.	u. $H_4(NH_4)_2Mg_3P_4\Theta_{12} + 16$ aq. od. $H_8(NH_4)_2Mg_3P_4\Theta_{14} + 16$ aq.

(Akad. z. Berlin, 1867, 211.)

Ueber einige Derivate der Isäthionsäure. Von J. Y. Buchanan. — Als Kolbe Phosphorsuperchlorid auf ein Salz der Isäthionsäure einwirken liess, erhielt er das Chlorür $\Theta_2\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.S\Theta_2Cl$, welches mit Wasser Chloräthylschwefelsäure $\Theta_2\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.S\Theta_2\Theta H$ lieferte und aus dem Kolbe durch Einwirkung von Alkohol, selbst bei 150°, keinen Aether erhalten konnte. Als der Verf. vollständig wasserfreien Alkohol mit diesem Chlorür zusammenbrachte, bemerkte er deutliche Temperaturerhöhung und beim Erhitzen des Gemisches entwickelte sich viel Chloräthyl. Nachdem darauf der Alkohol durch Destillation und im Vacuum ausgetrieben war, blieb eine etwas gefärbte, zugleich ätherisch und sauer riechende Flüssigkeit zurück, welche sich selbst im Vacuum nicht destilliren liess und bei der Analyse wenig übereinstimmende Resultate lieferte. Wahrscheinlich ist sie ein Gemenge von freier Chloräthylschwefelsäure mit dem Aether dieser Säure. Mischt man diese Flüssigkeit mit Wasser, so wird sie stark sauer. Der Verf. versuchte daraus das Kupfer- und Kalksalz darzustellen, konnte diese aber nicht rein erhalten, weil sie sich wahrscheinlich schon im Wasserbade zersetzen.

Lässt man eine stark mit Alkohol verdünnte Lösung von Natrium-

äthylat auf das obige Chlorür einwirken, bis alkalische Reaction eintritt, so scheidet sich viel Chlornatrium aus und die davon heiss abfiltrirte Lösung liefert beim Erkalten weisse, zerfliessliche, in kaltem Alkohol wenig lösliche Krystalle, die das *Natriumsalz der Aethylisäthionsäure* $\Theta_2\left\{\begin{matrix}H_4\\ \Theta_2H_5\Theta\end{matrix}\right.\cdot S\Theta_2.\Theta Na$ sind. Die Analyse macht es wahrscheinlich, das das Salz etwas isäthionsaures Natrium beigemengt enthält, entstanden aus dem Chlorür der Isäthionsäure, welches, nach den Beobachtungen von Kolbe, sich stets in kleinen Mengen gleichzeitig mit dem obigen Chlorür bildet. Beim Erhitzen des Salzes mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 150° entstand Jodäthyl und eine Säure, von der der Verf. aber zu geringe Mengen erhielt, um zu entscheiden, ob sie Isäthionsäure oder Aethylschwefelsäure war. (Compt. rend. 65, 417.)

Ueber den Einfluss der verschieden gefärbten Strahlen auf die Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen. Von L. Cailletet. — Der Verf. hat Versuche darüber angestellt, welche farbige Strahlen die Zersetzung der Kohlensäure am meisten begünstigen und hat gefunden, dass dieses hauptsächlich die rothen und gelben Strahlen, also gerade diejenigen sind, welche in chemischer Hinsicht die geringste Wirkung ausüben. In dem Lichte, welches durch eine concentrirte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff gegangen ist, büssen die Blätter ihre zesetzende Kraft ganz ein. Sehr merkwürdig ist der Einfluss des grünen Lichtes, gleichgiltig ob man dasselbe durch ein grünes Glas oder durch gefärbte Lösungen erhalten hat. In diesem Lichte wird nämlich die Kohlensäure nicht allein nicht zersetzt, sondern es wird sogar eine neue Quantität Kohlensäure durch die Blätter erzeugt. Setzt man eine Proberöhre, die reine Luft und ein Blatt enthält, unter eine vom directen Sonnenlicht beschienene Glocke aus grünem Glase, so erhält man nach wenigen Stunden eine Quantität Kohlensäure, welche nur wenig geringer ist, als diejenige, welche dieselben Blätter in absoluter Dunkelkeit erzeugen würden. (Compt. rend. 65, 322.)

Ueber das Vorkommen des Columbits im Wolfram. Von Phipson. — Die Wolframe von verschiedenen Localitäten enthalten bald Niobsäure, bald Tantalsäure. Bei der Analyse eines Wolframs aus der Auvergne erkannte der Verf. darin die Gegenwart von Columbit. Die beiden Mineralien lassen sich durch mehrmalige sucessive Behandlung mit Königswasser und Ammoniak leicht von einander trennen. Das Wolfram wird dadurch zersetzt und gelöst, der Columbit nicht angegriffen. (Compt. rend. 65, 419.)

Ueber einen electrischen Wärme-Regulator zur Erzielung constanter Temperaturen bei chemischen und technischen Versuchen. Von Dr. C. Scheibler. (Mitgetheilt vom Herrn Verfasser). — Die wesentlichsten Theile dieses Regulators[1]) bestehen erstens in einem viereckigen Gehäuse, durch welches das Leuchtgas mittelst der Schläuche *a* und *b* gehen muss, um zu dem Bunsen'schen Brenner zu gelangen und welches in Fig. 2 in halber natürlicher Grösse dargestellt ist, und zweitens in einem thermometerartigen Glaskörper *op*, dessen unterer Theil in den Trockenschrank hineinragt. Dieser letztere Glaskörper stellt ein aus einer etwa 1 Mm. weiten Glasröhre gefertigtes, oben offenes Thermometer ohne Thei-

---

1) Die erste Anregung zu dem hier beschriebenen electrischen Thermoregulator erhielt der Verf. durch eine auf der Industrie-Ausstellung zu Stettin im Jahre 1865 ausgestellte Hühner-Brütmaschine. Ein demselben ähnliches Instrument, welches aber seines Wissens für die hier gedachten Zwecke nicht in Gebrauch gekommen ist, fand er später von Morin (Compt. rend. 59, 1082) beschrieben, jedoch nicht abgebildet.

lung vor, in dessen unterem mit Quecksilber erfüllten Theile ein Platindraht *o* so eingelöthet ist, dass er mit dem Quecksilber in leitender Verbindung steht. Dieser Platindraht hat als Verlängerung einen Kupferdraht, der einen in dem Gehäuse *ab* Fig. 2 befindlichen Electromagneten in bekannter Weise umkreist und dann zu dem einen Pol einer aus zwei Meidinger'schen Elementen *ee* (Fig 1) gebildeten Batterie führt. Der andere Pol dieser Batterie ist mit einem Platindraht *p* in Verbindung, der beliebig tief in das oben offene Ende des vorhin erwähnten thermometerartigen Glaskörpers hineingeschoben werden kann.

Diese Vorrichtung functionirt nun, wie leicht zu verstehen, in folgender Weise: Das Leuchtgas, welches den unter dem Trockenschränkchen befindlichen Bunsen'schen Brenner zu speisen bestimmt ist, wird durch den Schlauch

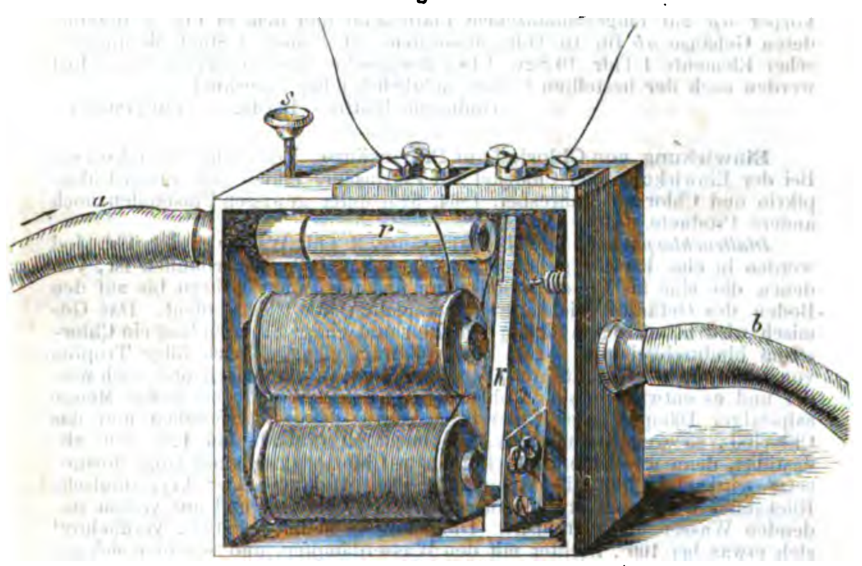


Fig. 1.

a in beliebig starkem Strome in das voran mit einer Glasscheibe verschlossene Gehäuse *ab* (Fig. 2) eingeleitet und zwar tritt es durch das Rohr *r* in dasselbe ein. Nachdem dies Gehäuse mit Gas erfüllt strömt letzteres durch den Schlauch *b* zum Brenner und kann hier entzündet werden. Die Erwärmung des Trockenapparates beginnt hiermit und das Quecksilber in der Röhre des Glasapparates *op* sowohl, wie das in dem wirklichen mit Theilung versehenen Thermometer, welches zur Beobachtung der Temperatur des Schrankes in denselben eingelassen ist, fängt an zu steigen. Zeigt dieses letztere Beobachtungsthermometer die gewünschte Temperatur, die man dem Trockenschranke im Maximum zu geben beabsichtigt, so schiebt man den Platindraht *p* vorsichtig und langsam so tief in die Röhre *op* des

thermometerartigen Glasapparates ein, bis er eben das darin befindliche Quecksilber berührt. In diesem Momente ist der Strom der Batterie *ee* geschlossen, der Electromagnet in dem Gehäuse *ab* zieht den Anker *k* an und dieser verschliesst alsdann mit seinem oberen Ende, welches ein Lederpolster trägt, die Oeffnung der Röhre *r*, so dass kein Gas mehr in das Gehäuse treten kann. Die unter dem Trockenschränkchen befindliche Flamme würde in diesem Augenblicke verlöschen, weil ihr kein Gas mehr zuströmt; um dies zu verhindern, besitzt die Gaszufuhrröhre *r* eine kleine seitliche Oeffnung, welche mittelst der Schraube *s* beliebig grösser oder kleiner gestellt werden kann. Durch diese kleine Oeffnung strömt alsdann beständig eine geringe Menge Gas aus, wenn die Hauptöffnung der Röhre *r* verschlossen ist, in Folge dessen dann die Bunsen'sche Flamme unter dem Trockenschranke nicht völlig verlöscht, sondern nur je nach der Stellung der Schraube *s* mehr oder weniger klein wird. So lange nun der electrische Strom geschlossen und der Anker *k* des Electromagneten angezogen bleibt,

Fig. 2.



empfängt der Trockenschrank nur eine geringe Wärmezufuhr und er beginnt abzukühlen.

Das Quecksilber im Thermometer, sowie das in der Glasröhre *op* beginnt zu sinken und bald trennt sich dann das Quecksilber in letzterer Röhre von der Spitze des eingetauchten Platindrahtes, wodurch dann der electrische Strom unterbrochen wird. Der Electromagnet lässt in diesem Augenblicke den Anker *k* los, der durch eine Feder zurückgezogen wird, die geöffnete Röhre *r* lässt wieder Leuchtgas in starkem Strome zur Bunsen'schen Flamme treten und die Erwärmung des etwas abgekühlten Trockenschrankes beginnt von Neuem, bis das vorher geschilderte Spiel durch abermalige Stromschliessung wieder eintritt u. s. w. Die Temperatur des Trockenschrankes kann, so lange der Platindraht *p* nicht verschoben wird, die eingestellte Maximalhöhe nie übersteigen, mag der Gasdruck sich noch so beliebig ändern; dagegen fällt die Temperatur bei jeder Stromschliessung um 3 bis 4°, so dass die beschriebene Vorrichtung, wenn sie einmal in

gewünschter Weise eingestellt ist, tagelang den Trockenschrank in einer Temperatur erhält, welche nur um wenige Grade schwankt, ein gegebenes Maximum nie überschreitend. Will man eine höhere Temperatur für das Austrocknen von Substanzen erreichen, so braucht man nur, dieser höheren Temperatur entsprechend, den Platindraht *p* weiter aus der Steigeröhre des Quecksilbers emporzuziehen, bei Einstellung niedrigerer Temperaturen tiefer in die Röhre einzuschieben. Der Apparat bleibt selbst bei täglichem Gebrauche Monate lang wirksam, und nur etwa alle halbe Jahre ist eine neue Füllung der Meidinger'schen Elemente erforderlich. Der Apparat lässt sich durch geeignete Abänderungen für jede andere als Gasheizung zum Abdämpfen von Flüssigkeiten unter 100° einrichten. So z. B. liesse sich eine Flüssigkeit auf dem Wasserbade bei einer beliebigen unter 100° C. liegenden Temperatur abdampfen, wenn man den Regulator *op* in das Wasserbad, das eigentliche Thermometer aber in die zu verdampfende Flüssigkeit eintauchte, u. s. w.

Der Mechaniker Wilh. Horn in Berlin, Brandenburgstr. 45, liefert den nach des Verf. Angabe gefertigten Regulator, bestehend aus dem Glaskörper *op* mit eingeschmolzenem Platindraht und dem in Fig. 2 abgebildeten Gehäuse *ab* für 10 Thlr., ausserdem auf Wunsch 1 Stück Meidinger'scher Elemente 1 Thlr. 10 Sgr. Etwa gewünschte Trockenschränkchen selbst werden nach der bestellten Grösse möglichst billig berechnet.

(Industrie-Blätter. Berlin. 4, 120 [1867].)

Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure. Von John Stenhouse. Bei der Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure bilden sich ausser Chlorpikrin und Chloranil (Jahresber. 1864, 525) unter gewissen Umständen noch andere Producte.

Dinitrochlorphenol. 3 Thl. Pikrinsäure, 3 Thl. Wasser und 1 Thl. Jod werden in eine Flasche gebracht, welche mit 2 Röhren verbunden ist, von denen die eine als Condensationsröhre und die andere nahezu bis auf den Boden des Gefässes reichende zum Einleiten des Chlors dient. Das Gemisch wird in mässigem Sieden gehalten und einige Stunden lang ein Chlorstrom hindurchgeleitet. Nach kurzer Zeit condensiren sich ölige Tropfen von Chlorpikrin in der Röhre, aber diese verschwinden nach und nach wieder und es entwickeln sich Kohlensäure, Stickoxyd und eine kleine Menge salpetriger Dämpfe. Der Chlorstrom wurde dann unterbrochen und das Chlorjod, so weit als möglich, in einem Paraffinbade bei 120—130° abdestillirt, denn wenn die Einwirkung von Chlorjod genügend lange fortgesetzt wird, ist Chloranil das einzige feste Product. Der krystallinische Rückstand wurde mit etwas kaltem Wasser gewaschen und aus vielem siedenden Wasser umkrystallisirt. Die Säure schmilzt bei 103°, verflüchtigt sich etwas bei 100°, leichter mit den Wasserdämpfen, und scheidet sich aus ihrer wässrigen Lösung fast vollständig ab, wenn diese mit Salpetersäure oder Salzsäure stark angesäuert wird. Die bei 100° getrocknete Säure hatte die Zusammensetzung $\mathrm{Є_6H_2Cl(NΘ_2)_2,HΘ}$.

Dinitrochlorphenol-Silber $\mathrm{Ag,Є_6H_2Cl(NΘ_2)_2Θ}$ wurde durch Sättigen der siedenden Säurelösung mit kohlensaurem Silber erhalten und aus Wasser umkrystallisirt.

Dieses Dinitrochlorphenol ist identisch mit dem von Griess beschriebenen. Es giebt mit Schwefelammonium ein Amidonitrochlorphenol, welches gleichfalls identisch mit der von Griess erhaltenen Verbindung ist.

Styphninsäure wird bei gleicher Behandlung mit Chlorjod augenscheinlich ganz in Chlorpikrin und Kohlensäure zerlegt und es entsteht dabei weder eine gechlorte Säure noch Chloranil. (Chem. Soc. J. 5, 433.)

Ueber die sogenannte Diäthoxalsäure.

Von A. Geuther und B. Wackenroder.

(Jena'sche Zeitschr. 3, 421.)

1. *Ueber die Nichtidentität der Diäthoxalsäure und der Leucinsäure.* Dieselbe wird bewiesen durch die folgende Vergleichung einiger Salze beider Säuren. Salze der Leucinsäure sind von Waage (Ann. Ch. Pharm. 118, 299) und Thudichum (Chem. Centralbl. 1862, 758) dargestellt worden, Salze der Diäthoxalsäure von Frankland (Philos. Transact. 156, P. 1, 317) und B. Wackenroder.

Die Diäthoxalsäure war aus dem nach Frankland und Duppa's Vorschrift gewonnenen Aether derselben, dessen Reinheit durch eine Analyse nachgewiesen war, unmittelbar durch Zersetzung desselben mittelst Chlorwasserstoffsäure gewonnen. Zu dem Ende wurde 1 Vol. des Diäthoxalsäureäthers mit 3 Vol. rauchender Salzsäure im verschlossenen Rohr auf 100—110° während 8—12 Stunden erhitzt; stärkere Hitze zersetzt die Säure. Die Säure wird, nach dem Oeffnen der Röhre, noch ehe alles Chloräthyl weggedunstet ist, weggehoben und im Becherglase im Wasserbade so lange eingedunstet, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden ist. Die im Becherglase zurückbleibende geschmolzene farblose Säure krystallisirt beim Erkalten. Sie ist, wenn reiner Aether angewandt wurde, sogleich vollkommen rein.

Die so erhaltene Säure wurde noch einmal umkrystallisirt und dann angewandt. Ihr Schmelzpunct war genau 74,5°. Es löst sich 1 Thl. derselben in 2,85 Th. Wasser von 17,5°. — Das *Ammoniaksalz.* Nach Waage und Thudichum ist das Ammoniaksalz der Leucinsäure unkrystallisirbar, syrupartig. Das diäthoxalsaure Ammoniak dagegen ist nach B. Wackenroder leicht in ziemlich grossen farblosen blättrigen Krystallen zu erhalten, wenn man eine Lösung der Säure in überschüssigem concentrirtem Ammoniak über Schwefelsäure verdunsten lässt. Der Ammoniakgehalt der trocknen Krystalle konnte leicht durch Natronlauge erkannt werden. — Das *Zinksalz.* Das leucinsaure Zinkoxyd erhielt Thudichum durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd, siedend heisses Filtriren, Eindampfen und Abkühlen, als eine voluminöse Masse von Nadeln, die schneeweiss ist und Seidenglanz besitzt. Waage erhielt dasselbe beim Versetzen der kochenden Säurelösung mit einer Lösung von essigsaurem Zinkoxyd als blendendweisse, seidenglänzende, äusserst leichte Schuppen. Nach beiden ist das Sslz in siedendem Wasser leichter löslich als in kaltem; nach Waage lösen 300 Th. Wasser von 16° und 204 Th. kochendes Wasser 1 Th. Salz; kochender Weingeist löst weit mehr davon. Nach beiden enthält das Salz Krystallwasser; nach Thudichum geht dieses erst bei 120—130° vollständig weg, nach Waage beträgt der Wassergehalt 1 Mgt., der bei 100° vollkommen entweicht. Vom diäthoxalsaurem Zinkoxyd geben Frankland und Duppa nur an, dass es in perlglänzenden (nacreous) Schuppen kry-

stallisirt, die spärlich in Wasser und Alkohol löslich seien, 1 Th. löste sich in 291 resp. 312 Th. Wasser von 16°, in kochendem Wasser nicht viel mehr. Sie haben dasselbe nicht auf seinen Krystallwassergehalt untersucht. Das von B. Wackenroder dargestellte diäthoxalsaure Salz war in ähnlicher Weise gewonnen, wie Waage das leucinsaure Salz erhielt. Zu einer verdünnten kochenden Säurelösung wurde essigsaures Zinkoxyd gefügt, hierbei scheiden sich wawellitähnliche, concentrisch gruppirte weisse Nadeln aus, welche lufttrocken Atlasglanz besitzen. Sie wurden so gewogen und auf 100° erhitzt. Es fand kein Gewichtsverlust statt, ebenso wenig als die Temperatur auf 125° gesteigert wurde. Das diäthoxalsaure Zinkoxyd ist demnach wasserfrei. Wenn man die von den Krystallen getrennte Mutterlauge eindampft, so scheiden sich bei genügender Concentration wieder Krystalle aus, aber zumeist nicht an der Oberfläche oder innerhalb der Flüssigkeit, sondern an den heissesten Stellen des Gefässes, dort festsitzen bleibend. Diese Erscheinung führte zur Vermuthung, dass das Salz in heissem Wasser schwerer als in kaltem löslich sei. Bestätigt wurde dies durch folgenden Versuch: Eine in der Kälte gesättigte Salzlösung wurde in ein dasselbe nahezu erfüllendes Rohr eingeschlossen und längere Zeit im Wasserbade erhitzt. Dabei fand eine Ausscheidung von Krystallen statt, die sich nach dem Abkühlen des Rohrs in der Flüssigkeit nach längerer Zeit wieder lösten. In kochendem Weingeist ist das diäthoxalsaure Zinkoxyd viel schwerer löslich als in Wasser, in absolutem Alkohol nahezu unlöslich. — Das *Kupfersalz.* Das leucinsaure Kupferoxyd ist nach Thudichum und Waage ein *schwer lösliches* Salz, das beim Vermischen einer Leucinsäurelösung mit schwefelsaurem Kupferoxydsalz, Kochen der entstandenen hellgrünen Lösung und Abkühlen derselben in hellgrünen Körnchen oder beim Vermischen der Lösungen von Leucinsäure mit essigsaurem Kupferoxyd als grüner flockiger Niederschlag erhalten wird. Das diäthoxalsaure Kupferoxyd, beim Vermischen äquivalenter Mengen des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd von Frankland und Duppa erhalten, giebt beim Eindampfen zur Trockne eine unkrystallinische, gummiartige Masse, ist also offenbar *leicht löslich.* — Das *Silbersalz.* Das leucinsaure Silberoxyd ist nach Thudichum und Waage wasserfrei, das diäthoxalsaure Silberoxyd dagegen soll nach Frankland und Duppa 1 Mgt. Wasser, das noch nicht bei 100° ausgetrieben wird, enthalten.

II. *Ist die Diäthoxalsäure als Aethyloxyäthylessigsäure (Aethyläther glycolsäure; Diäthylglycolsäure; Diäthylenglycolsäure) zu betrachten?* Zur Entscheidung dieser Frage wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Es wurde zunächst versucht, die wahre Diäthylglycolsäure ($\mathrm{\theta_6H_{12}\Theta_3}$), von der Aethylglycolsäure ($\mathrm{\theta_4H_8\Theta_3}$) ausgehend, darzustellen, sodann, als diese Versuche nicht das gewünschte Resultat ergaben, das Verhalten des Aethers der Aethylglycolsäure ($\mathrm{\theta_6H_{12}\Theta_3}$) (Aetherglycolsäureäther) gegen Phosphorchlorür und Phosphorsäure, sowie gegen Salzsäure bei höherer Temperatur untersucht und schliess-

lich das Verhalten der Diäthoxalsäure zu diesen Körpern, soweit es noch nicht bekannt war, gleichfalls geprüft und damit verglichen.

1. *Versuche zur Darstellung der Aethyläthergiycolsäure (Diäthylglycolsäure) aus Aetherglycolsäure.* — *Erster Versuch. Aetherglycolsaures Natron* wurde, nachdem es durch allmäliges und längeres Erhitzen im Sandbad auf eine Temperatur von etwa 150° entwässert worden war, in einem Kochfläschchen bei eben dieser Temperatur im Oelbade mit *Natrium* in der Weise behandelt, wie Wislicenus (Ann. Ch. Pharm. 125, 50) es mit dem milchsauren Natron gethan hat. Das Metall löste sich in dem geschmolzenen Salze anfangs rascher, später langsamer unter Gasentwickelung; von 10 Grm. Salz wurde so nach Verlauf von 2 Tagen 2 Grm. Natrium aufgenommen. Nach dem Erkalten der Masse wurde das Kölbchen zerschlagen und die festgewordene spröde zerfliessliche Masse rasch in Stücke zerklopft und in Röhren gefüllt, und darin mit etwas absolutem Alkohol und überschüssigem Jodäthyl nach dem Zuschmelzen auf 130° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand nun aus einer dunkelbraunen Flüssigkeit und krystallisirtem Jodnatrium. Nach dem Oeffnen der Röhren wurde im Wasserbade aus derselben das überschüssige Jodäthyl und die Hauptmenge des zugefügten Alkohols abdestillirt und nach dem Erkalten der noch flüssige Theil vom Jodnatrium abgegossen. Er wurde zur Entfernung von etwas vorhandenem freien Jod so lange erhitzt, bis seine Farbe nicht mehr heller wurde und dann destillirt. Die Hauptmenge ging beim Siedepunct des Aetherglycolsäure-Aethers über und nur eine geringe Menge bei höherer Temperatur. Das zwischen 160 und 180° Uebergegangene wurde besonders gesammelt und nach einer nochmaligen Rectification das bei 175° (uncorr.) Destillirende analysirt. Seine Menge war nur gering. Die Analyse ergab 52,2 Proc. Kohlenstoff und 8,9 Proc. Wasserstoff, also Zahlen, welche keineswegs auf das Vorhandensein von Diäthyl-Glycolsäureäther hinweisen, der 60 Proc. Kohlenstoff und 10 Proc. Wasserstoff enthält, vielmehr auf ein Gemenge von Aether-Glycolsäureäther (54,5 Proc. Kohlenstoff und 9,1 Proc. Wasserstoff) und Aetherglycolsäure (46,2 Proc. Kohlenstoff und 7,7 Proc. Wasserstoff) deuten, damit auch die stark saure Reaction der Flüssigkeit im Einklang steht. Da somit trotz des in Lösung gegangenen Natriums die Bildung von Diäthyl-Glycolsäureäther nicht stattfand, so muss die Auflösung des Letzteren durch noch im Salz vorhandenes Wasser, das sich wohl nicht ohne Zersetzung der Verbindung daraus entfernen lässt, bedingt gewesen und also Natrium auf glycolsaures Natron *ohne* Wirkung sein.

Zweiter Versuch. Es wurde *Aether-Glycolsäureäther* mit trocknem Aethernatron zunächst im verschlossenen Rohr mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt in der Erwartung, beide würden sich zu Alkohol und diäthylglycolsaurem Natron umsetzen.

Nach dem Erkalten des Rohrs wurde die zur Bildung des Aethers nöthige Menge Jodäthyl zugegossen, das Rohr wieder verschlossen und längere Zeit auf 100° erhitzt. Es war scheinbar völlige Umsetzung

unter Bildung von viel Jodnatrium eingetreten. Beim Oeffnen des Rohrs machte sich gelinder Druck bemerkbar und etwas mit blauer Flamme brennendes Gas strömte aus. Die vom Jodnatrium abgegossene Flüssigkeit lieferte bei der Rectification: 1. viel gewöhnlichen Aether, 2. eine grosse Menge Aether-Glycolsäureäther und 3. nur so wenig einer zwischen 160—180° übergehenden Flüssigkeit, dass eine Rectification damit nicht vorgenommen werden konnte. Die Analyse ergab 54,4 Proc. Kohlenstoff und 9,9 Proc. Wasserstoff, also Zahlen, welche auf etwas verunreinigten Aether-Glycolsäureäther schliessen lassen.

Dritter Versuch. Aether-Glycolsäureäther wurde in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre mit *Natrium* behandelt, während das Rohr im Oelbad allmälig von 120—140° erwärmt wurde. Das Metall löste sich unter Gasentwickelung, während ein Bräunen und Dickwerden der Flüssigkeit eintrat. Etwa 8 Grm. Aether sind so im Stande 1 Grm. Natrium zu lösen. Nach dem Erkalten wurde die für's Natrium berechnete Menge Jodäthyl zugefügt, das Rohr verschlossen und im Wasserbade erhitzt. Nach längerer Zeit, als eine weitere Bildung von Jodnatrium nicht mehr wahrgenommen werden konnte, wurde das Rohr geöffnet, mit einem Knierohr verbunden und im Wasserbade erwärmt, um etwa vorhandenes Jodäthyl abzudestilliren, die zurückbleibende Flüssigkeit sodann vom festen Salz abgegossen und destillirt. Anfangs ging unverändert gebliebener Aether-Glycolsäureäther über, sodann zwischen 170 und 190° nur wenig Flüssigkeit, dagegen eine beträchtliche Menge zwischen 240 und 270°, bis zu welcher Temperatur das Quecksilber rasch gestiegen war. Die zwischen 170 und 190° destillirte geringe Portion wurde abermals rectificirt und das zwischen 170 und 180° Destillirende für sich aufgefangen und analysirt. Es wurde 55,6 Proc. Kohlenstoff und 9,6 Proc. Wasserstoff gefunden, d. h. Mengen, welche denen nahe kommen, die im Aether-Glycolsäureäther enthalten sind, so dass dieses Product offenbar der Hauptsache nach noch aus diesem bestand. Eine Bildung von Diäthoxalsäure-Aether hatte also nicht stattgefunden. — Das von 240—270° Uebergegangene wurde gleichfalls rectificirt. Die Hauptmenge ging zwischen 250 und 260° über, weniger zwischen 260 und 270°. Bei der mit diesen 2 Producten nochmals unternommenen Rectification wurde je für sich das zwischen 251 und 255°, das bei 255° und das höchstsiedende bei 270° gesammelt und analysirt.

	ber.	gef. 251—55°	gef. 255°		ber.	gef.
$\Theta_{10} = (\Theta_{20})$	= 55,0	54,6	55,2	$\Theta_{12} = (\Theta_{24})$	= 58,5	58,0
$H_{18} = (H_{36})$	= 8,3	8,2	8,7	$H_{22} = (H_{44})$	= 9,0	9,3
$\Theta_5 = (O_{20})$	= 36,7	—	—	$\Theta_5 = (O_{20})$	= 32,5	—
	100,0				100,0	

Die erstere Verbindung, welche eine schwach gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,01 bei 19° darstellt, kann angesehen werden als Aethyldiglycolsäure-Aether (Di-Aethylenglycolsäure-

Aether), während die zweite Verbindung als der Aether einer Diäthyldiglycolsäure (Aethylen-di-Aethylenglycolsäure) aufgefasst werden kann.

2. *Verhalten des Aetherglycolsäure-Aethers* (*Aethylen-Glycolsäure-Aethylen*) *zu Phosphorchlorür, Phosphorsäureanhydrid und Salzsäure. — Einwirkung von Phosphorchlorür.* Beim Vermischen von Oxyäthylessigsäureäther mit Phosphorchlorür tritt nur sehr geringe Erwärmung ein, beim längeren Erhitzen entwickelt sich Salzäure unter Bräunen der Flüssigkeit, die Rectification des beim nachherigen Destilliren unter Abscheidung von Kohle erhaltenen Productes zeigte, dass es hauptsächlich aus unverändertem Aetherglycolsäure-Aether bestand.

Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid. Frankland und Duppa (Ann. Ch. Pharm. 136, 18) erwähnen, dass Phosphorsäureanhydrid in gleicher Weise auf Diäthoxalsäure-Aether wirkt, wie Phosphorchlorür. Es wurde deshalb auch die Einwirkung dieses Körpers auf Aetherglycolsäure-Aether untersucht. Bei dieser Einwirkung wurde das Auftreten eines mit blauer Flamme brennenden Gases bemerkt, bei der Destillation trat starkes Schäumen ein und es blieb ein bedeutender kohliger Rückstand in der Retorte zurück. Das erhaltene Destillat betrug etwa die Hälfte des angewandten Aethers und bestand fast nur aus diesem, wie eine damit vorgenommene Analyse zeigte.

Der Aetherglycolsäure-Aether zeigte also in beiden Fällen ein dem Diäthoxalsäure-Aether *nicht* analoges Verhalten.

Einwirkung von Salzsäure. Aetherglycolsäure-Aether wurde mit dem dreifachen Volum conc. Salzsäure vermischt in ein Rohr eingeschlossen und auf 120°, zuletzt auf 150° erhitzt. Die in der Kälte homogene Flüssigkeit schied während der Erwärmung eine dem Volum des angewandten Aethers nahezu gleiche Menge einer leichteren Flüssigkeit ab; das Ganze hatte eine bräunliche Farbe angenommen. Beim Oeffnen des Rohrs strömte Chloräthyl aus, während Glycolsäure und etwas Oxyäthylessigsäure zurückbleibt.

3. *Verhalten der Diäthoxalsäure zu Salzsäure und Phosphorsuperchlorid. — a. Verhalten der Diäthoxalsäure zu Salzsäure.* Es ist bereits zu Anfang dieser Mittheilung erwähnt worden, dass man Diäthoxalsäure leicht in reinem Zustande aus dem Aether derselben erhalten kann, wenn man denselben mit dem dreifachen Volum conc. Salzsäure auf 100—110° erhitzt. Die Zersetzung ist vollständig und verläuft ohne die Bildung von Nebenproducten. Lässt man dagegen auf den Aether eine Temperatur von 130—150° während 8—10 Stunden einwirken, so entsteht fast gar keine Diäthoxalsäure, dafür treten aber zwei andere Verbindungen neben Alkohol und Kohlensäure auf. Der nach der Einwirkung mehr oder weniger bräunlich gefärbte Röhreninhalt besteht gleichfalls aus zwei Schichten; die oben aufschwimmende hat aber ein geringeres Volumen als es bei der Darstellung von Diäthoxalsäure der Fall ist, und besteht nur zum Theil aus Chloräthyl, denn nach dem Oeffnen des Rohrs in der Flamme, wobei unter bedeutendem Druck viel Kohlensäuregas entweicht, verschwindet diese Schichte nur etwa zu Hälfte, selbst, wenn das Rohr in Wasser von

30° gestellt wird. Man kann die entstandenen Verbindungen durch fractionirte Destillation mit Wasser trennen oder besser, indem man das aus dem wässrigen Röhreninhalt mit dem aus dem ölförmigen Theil desselben erhaltene und mit Wasser destillirte Product mit Natronlauge sättigt und destillirt. Es geht nun das leichter flüchtige Oel über sammt vorhandenem Alkohol. Im Destillat wird unter Abkühlen entwässertes Chlorcalcium gelöst, bis eine ziemlich concentrirte wässrige Lösung desselben entstanden ist, damit durchgeschüttelt, letztere dann weggehoben und das Oel über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert. So entfernt man leicht die grösste Menge des vorhandenen Alkohols. Die nach der Destillation im Kölbchen zurückbleibende Natronlauge wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei sie sich stark trübt und ein nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrendes Oel abscheidet, und destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht die in der Vorlage oder schon im Kühlrohr krystallinisch erstarrende Säure völlig farblos über. Man kühlt das Destillat gut ab, sammelt die Krystalle auf einem Filter, trocknet sie erst auf Papier und schliesslich über Schwefelsäure. Das Filtrat liefert bei erneuter Destillation noch etwas derselben.

Die acetonartige ölförmige Verbindung lieferte nach dem Entwässern bei der Destillation wenig vor 100°, sowie wenig über 102—185° Destillirendes, die Hauptmenge ging zwischen 100 und 102° über. Bei nochmaliger Destillation zeigte diese den constanten Siedepunct 101° besitzt. Sie hat die Zusammensetzung $\Theta_5H_{10}\Theta$.

Die Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem acetonartigem Geruche, vom Siedepunct 101° und dem spec. Gew. 0,811 bei 11,5°. Sie wird von Wasser in ziemlicher Menge gelöst, selbst in conc. Chlorcalciumlösung ist sie nicht ganz unlöslich. Sie besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben und verbindet sich nicht mit saurem schwefligsaurem Natron. Ihrer Zusammensetzung nach stimmt sie überein mit folgenden Ketonen: Aethylaceton* (101°), Dimethylaceton* (90—95°), Propion* aus buttersaurem Ba (110°), aus propions. Ba (101°), Methylbutyral* (111°) und dem Valeraldehyd* (101°). Mit dem Letzteren und zwei der Ersteren hat sie den Siedepunct gemeinschaftlich, aber nur mit einem der Ketone stimmt sie in der Eigenschaft überein, mit saurem schwefligsauren Natron nicht verbindbar zu sein. Es ist dies das von Morley (Ann. Ch. Pharm. 78, 187) aus propionsaurem Baryt gewonnene *Propion*, welche später von Freund (Ann. Ch. Pharm. 118, 9) aus Chlorpropionyl und Zinkäthyl dargestellt und von ihm „Propionäthyl" genannt wurde, dieselbe Verbindung, welche Wanklyn (Ann. Ch. Pharm. 140, 211 oder diese Zeitschr. N. F. 2, 249 u. 567) neuerdings bei der Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Zinknatriumäthyl erhalten hat. Nach den angeführten Eigenschaften der hier beschriebenen Verbindung unterliegt es keinem Zweifel, das dieselbe mit diesem *Propion* identisch ist. Dieselbe Verbindung wurde endlich von Chapman und Smith (diese Zeitschr. N. F. 3, 308) erhalten.

Nur die mit einem * bezeichneten Körper verbinden sich mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Die Menge des über 102—185° Destillirenden war nur äusserst gering, sie wurde längere Zeit im Luftbad bis auf 100° erhitzt um etwa beigemengtes Propion zu entfernen und dann zu einer Analyse verwandt. Diese Substanz ist kohlenstoff- und wasserstoffärmer als das Propion, der Analyse nach vielleicht $\Theta_{18}H_{36}\Theta_5$.

Die saure krystallisirte Verbindung $\Theta_6H_{10}\Theta_2$ wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt. Sie stellt farblose lange Nadeln dar, welche einen eigenthümlichen Geruch besitzen, bei 41,5° schmelzen und sich in Wasser nur schwer, leicht aber in Alkohol und Aether, in Natronlauge, Barytwasser und Ammoniak lösen. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer.

Sie hat sonach die nämliche Zusammensetzung, wie die von Frankland und Duppa (Ann. Ch. Pharm. 136, 5; d. Zeitschr. N. F. 1, 484) aus dem Diäthoxalsäureäther mittelst Phosphorchlorür erhaltene und von ihnen „Aethylcrotonsäure" genannte Säure. Die Eigenschaften derselben stimmen mit jener überein, bis auf den Schmelzpunct, den Frankland und Duppa zu 39,5° angeben und auf das Aussehen des Barytsalzes, von dem Frankland und Duppa sagen, dass es „seifenartig" sei, wie das Kali- und Natronsalz. Das *Barytsalz*, welches durch Neutralisation der Säure mittelst Barytwasser dargestellt worden war, lieferte beim Stehen über Schwefelsäure schöne farblose in Wasser leicht lösliche Krystalle. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt gleichfalls gut in farblosen breiten Nadeln, es verliert aber leicht etwas Ammoniak und lässt dann beim Auflösen in Wasser Säure zurück. Es liefert mit Silberlösung wie die Säure von Frankland und Duppa einen weissen krystallinischen Niederschlag.

b. *Verhalten der Diäthoxalsäure zu Phosphorsuperchlorid.* Bei der Einwirkung von Diäthoxalsäure auf Phosphorsäurechlorid treten nur 2 Mgt. des Letzteren mit 2 Mgt. der Ersteren ($\Theta_6H_{12}\Theta_3$) in Wechselwirkung. Die Reaction ist sehr unbedeutend und muss durch Wärme unterstützt werden. Das entweichende Salzsäuregas, welches einen aromatischen Geruch besitzt (nämlich den des entstehenden Productes), enthält kein Chloräthyl beigemengt, denn es lässt sich weder entzünden, noch sich daraus durch Abkühlen etwas condensiren. Nach Beendigung der Reaction ist Alles flüssig geworden. Hat man einen Ueberschuss von Phosphorsuperchlorid angewandt, wie es bei dem zuerst angestellten Versuche geschah, in der Meinung, es würde die Reaction unter Bildung des Chlorürs einer chlorhaltigen Säure vor sich gehen, so bleibt der Ueberschuss unverändert, er löst sich wohl beim Erwärmen in der Flüssigkeit auf, krystallisirt aber beim Erkalten wieder heraus.

Giesst man das farblose Product der Reaction in eine grössere Menge von Wasser, die man kalt hält, und schüttelt allmälig durch, so verschwindet das entstandene Phosphoroxychlorid und es bleibt eine farblose dicke ölige Flüssigkeit von aromatischem Geruch übrig, die,

ohne dass eine grössere Menge davon verschwindet, mit neuen Mengen kalten Wassers gewaschen werden kann. Es war die Absicht dies Product $\mathrm{\Theta_6H_{11}\Theta_2Cl}$ zu analysiren, da dasselbe aber von aufgenommenem Wasser milchig erschien, so wurde alles überstehende Wasser durch Abheben entfernt, das Oel in ein trockenes Rohr gegossen und über Schwefelsäure gestellt. Ueber Nacht war dasselbe auch klar geworden, aber die obere Schichte desselben war von anderer Consistenz und augenscheinlich aus der Wechselwirkung von Wasser und Chlorür hervorgegangen, gleichzeitig war die Luft unter der Glocke salzsäurehaltig geworden. Das Wasser zersetzt also das Oel, wenn auch langsam. Es wurde deshalb von einer Analyse abgesehen, dagegen die Zersetzung des ganzen Oels mit Wasser in einem verschlossenen Rohr bei 100° vorgenommen und als diese nach kurzer Zeit beendet und dasselbe verschwunden war, die wässrige Lösung auf die darin enthaltene Säure untersucht. Zu dem Ende wurde die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne gebracht, unter Salzsäureweggang blieb ein saurer Syrup zurück, der über Schwefelsäure zu concentrischen Krystallgruppen erstarrte, ganz analog, wie sie die geschmolzene Diäthoxalsäure liefert, jedoch nicht vollständig trocken wurde. Letzteres rührte von etwas beigemengter Phosphorsäure her, die ihrerseits Phosphoroxychlorid ihre Entstehung verdankte, welches trotz häufigen Waschens bei dem Oel noch geblieben war. Eine kleinere Menge der Krystalle wurde auf Fliesspapier gelegt und an der Luft liegen gelassen, die anhängende Phosphorsäure zog sich in das Papier; der Schmelzpunct 74,5° der Krystalle und die Analyse ihres Baryumsalzes zeigten, dass sie Diäthoxalsäure waren.

Wenn man das bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Diäthoxalsäure entstehende flüssige Product, das, wie wir also sahen, aus Phosphoroxychlorid und dem Chlorür der Diäthoxalsäure besteht, destillirt, so geht zuerst bei 110° Phosphoroxychlorid über, dann aber steigt das Thermometer rasch unter Bräunen und Aufschäumen der Masse. Wechselt man, bevor dies geschieht, die Vorlage, so erhält man, während schliesslich eine kohlige Masse im Destillationsgefäss zurückbleibt, ein Destillat, das nach dem Zersetzen mit Wasser Krystalle liefert. Dieselben besitzen das Aussehen und den Schmelzpunct (41,5°) der Säure, welche bei der Einwirkung der Salzsäure auf den Diäthoxalsäureäther bei höherer Temperatur erhalten wurden, also der sogenannten Aethylcrotonsäure $\mathrm{\Theta_6H_{10}\Theta_2}$. Sie wurden in Natronlauge gelöst und damit so lange gekocht, bis eine kleine Menge eines darin unlöslichen Oels verschwunden war, die Lösung sodann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und die ausgeschiedenen Krystalle mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Ihr Schmelzpunct war derselbe, wie früher: 41,5°.

Ueber verschiedene im Steinkohlentheer enthaltene Kohlenwasserstoffe.

Von Berthelot.

(Compt. rend. 65, 465 u. 507.)

1. *Styrol*. Das Vorkommen dieses Kohlenwasserstoffs im Steinkohlentheer hat der Verf. schon früher (diese Zeitschr. N. F. 2, 736) nachgewiesen.

2. *Cymol* $\mathrm{C_{10}H_{14}}$. Es kommt ein Kohlenwasserstoff von dieser Zusammensetzung, ein Tetramethylbenzol, im Steinkohlentheer vor, den man durch fractionirte Destillation und Fällung mit Pikrinsäure vom Naphtalin trennen kann. Er ist flüssig, siedet gegen 180° [1]) und zeigt gegen Schwefelsäure, Salpetersäure, Brom u. s. w. das gewöhnliche Verhalten der Benzolkohlenwasserstoffe. Seine Zusammensetzung wurde durch Erhitzen mit 80 Thln. conc. Jodwasserstoffsäure auf 280° festgestellt. Dadurch wurde er fast vollständig in den zwischen 155 und 160° siedenden Decylwasserstoff $\mathrm{C_{10}H_{22}}$ verwandelt. Diese vollständige Umwandlung unterscheidet das Tetramethylbenzol scharf von isomeren Kohlenwasserstoffen, wie Aethylxylol, Propyltoluol u. s. w. welche nur theilweise in Decylwasserstoff verwandelt werden, theilweise aber sich spalten und die beiden, den Bestandtheilen entsprechenden, gesättigten Kohlenwasserstoffe liefern.

3. *Naphtalinwasserstoff* $\mathrm{C_{10}H_{10}}$. Derselbe Kohlenwasserstoff, welchen man aus Naphtalin mit Jodwasserstoff (diese Zeitschr. N. F. 3, 311) oder mit Kalium und Wasser (diese Zeitschr. N. F. 2, 721) erhält, lässt sich auch aus dem schweren Steinkohlentheeröl in ähnlicher Weise, wie das Cymol abscheiden. Er siedet gegen 205°, besitzt einen starken unangenehmen Geruch, löst sich in rauchender Salpetersäure, in gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure, wird von Brom angegriffen und von einer alkoholischen Pikrinsäurelösung nicht gefällt. In einer zugeschmolzenen Röhre zum Rothglühen erhitzt geht er in Naphtalin über.

Wahrscheinlich kommen in den schweren Theerölen noch ein anderer flüssiger Naphtalinwasserstoff $\mathrm{C_{10}H_{12}}$, *Acenaphtenwasserstoff* $\mathrm{C_{12}H_{12}}$, der flüssig ist und gegen 260° siedet, und ein *Anthracenwasserstoff* $\mathrm{C_{14}H_{14}}$ eine gegen 285° siedende Flüssigkeit vor.

4. *Fluoren*. Dieses ist ein neuer krystallinischer Kohlenwasserstoff, der bei der Rectification der schweren Theeröle erhalten wird. Er krystallisirt in schönen weissen Blättern mit prachtvoller violetter Fluorescenz, besitzt einen süsslichen und reizenden Geruch, schmilzt bei 113°, siedet bei 305° und löst sich leicht in siedendem, wenig in kaltem Alkohol. Die Analyse (welche 93,5 bis 94 Proc. C und 6,2 bis

1) Da die Siedepunctsdifferenz bei den normalen Homologen des Benzols durchschnittlich 28° beträgt und das Trimethylbenzol (Pseudocumol) bei 166° siedet, so steht zu erwarten, dass der Siedepunct des wahren Tetramethylbenzols weit höher als 180° liegt. F.

6,5 Proc. H ergab) allein genügt nicht zur Aufstellung einer Formel für das Fluoren. Schwefelsäure, Salpetersäure, Brom, Jod, Kalium wirken darauf in derselben Weise ein, wie auf die anderen festen Kohlenwasserstoffe. Die Lösung in Schwefelsäure ist farblos, wenn die Säure rein ist, enthält sie aber die geringste Spur von Oxyden des Stickstoffs, so färbt sie sich grün und wenn etwas grössere Menge vorhanden sind, violett. Mit Pikrinsäure bildet das Fluoren eine Verbindung, die in schönen rothen Nadeln krystallisirt, leicht löslich in den Theerölen und durch Alkohol sehr leicht zersetzbar ist. Mit dem neuen Reactiv von Fritzsche (s. diese Zeitschr. N. F. 3, 292) bildet das Fluoren gelbe rhombische Blätter, mit einer bräunlichen Nüance. — Das Fluoren bildet sich bei der Zersetzung des Retens in der Hitze neben Anthracen und auch bei einigen andern ähnlichen Reactionen.

5. *Acenaphten* (Acetylnaphtalin $\Theta_{12}H_{10}$, ist im Steinkohlentheer enthalten und bildet sich bei der Einwirkung von Naphtalin auf Aethylen bei Rothglühhitze, sowie auch, in Folge secundärer Reactionen, bei der Einwirkung von Benzol auf das Aethylen und Acetylen. Die obige Formel wurde durch die Analyse des Kohlenwasserstoffs und seiner Pikrinsäureverbindung $\Theta_{12}H_{10}, \Theta_6H_3(N\Theta_2)_3\Theta$ festgestellt. Das Acenaphten krystallisirt in farblosen, glänzenden, nadelförmigen und abgeplatteten Prismen, die bisweilen 8—10 Centim. lang erhalten wurden. Es riecht dem Naphtalin ähnlich, aber schwächer und weniger aromatisch. Sowohl im festen, wie im geschmolzenen Zustande ist es schwerer, als Wasser. Sein Schmelzpunct liegt bei 93° und sein Siedepunct zwischen 284 und 285°. In siedendem Alkohol ist es leicht, in kaltem wenig löslich. Mit Pikrinsäure liefert es schöne, orangefarbige Nadeln, die dem chlorchromsaurem Kalium ähnlich sehen. — Rauchende und selbst gewöhnliche Schwefelsäure lösen das Acenaphten und es entsteht eine Sulfosäure, deren Salze in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind. — Rauchende Salpetersäure verwandelt es in *Dinitroacenaphten* $\Theta_{12}H_8(N\Theta_2)_2$, welches in feinen, gelben, in Alkohol fast unlöslichen Nadeln krystallisirt. — Natrium ist ohne Wirkung auf das geschmolzene Acenaphten, Kalium dagegen entwickelt Wasserstoff und erzeugt die Verbindung $\Theta_{12}H_9K$. Brom wirkt stark auf den Kohlenwasserstoff ein und unter gewissen Vorsichtsmassregeln erhält man ein Bromür $\Theta_{12}H_{10}Br_6$. — Beim Erhitzen mit Jod verwandelt sich das Acenaphten schon bei der Temperatur des Wasserbades in eine braune klebrige polymere Verbindung. Jodwasserstoffsäure führt es über 100° in einen flüssigen gegen 270° siedenden Kohlenwasserstoff ($\Theta_{12}H_{12}$?) über. Wird es mit 20 Thln. der Säure auf 280° erhitzt, so entstehen als Hauptproducte Naphtalinwasserstoff und Aethylwasserstoff

$$\Theta_{12}H_{10} + 3H_2 = \Theta_{10}H_{10} + \Theta_2H_6\,;$$

beim Erhitzen mit 80 Thln. der Säure entsteht neben Aethylwasserstoff als Hauptproduct Decylwasserstoff $\Theta_{10}H_{22}$.

Aus diesen Reactionen schliesst der Verf., dass das Acenaphten eine Verbindung von Naphtalin und Acetylen: $\mathrm{C_2H_2(C_{10}H_8)}$ ist. Diese Formel zeigt deutlich die Verschiedenheit des Acenaphtens von dem isomeren Diphenyl $\mathrm{C_6H_4(C_6H_6)}$.

6. *Anthracen* $\mathrm{C_{14}H_{10}}$. Der Verf. bezeichnet mit diesem Namen einen Kohlenwasserstoff, der auf folgende Weise erhalten wurde: Die höher als das Naphtalin siedenden festen Kohlenwasserstoffe aus dem Steinkohlentheer wurden destillirt und der von 340° bis etwas über den Siedepunct des Quecksilbers übergehende Theil besonders aufgefangen. Dieses Product wurde von Neuem destillirt und die Operation bei 350° unterbrochen. Das, was dann in der Retorte blieb, bestand grossentheils aus Anthracen. Es wurde 4—5 Mal aus leichtem Steinkohlentheeröl, dann noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt und schliesslich in einer Retorte sublimirt, wobei man die Temperatur nur wenig über den Schmelzpunct steigen liess.

Man erhält so einen weissen, glänzenden, in rhombischen Tafeln krystallisirenden Kohlenwasserstoff, der, wenn er vollständig rein ist, eine violette Fluorescenz zeigt. Sein Erstarrungspunct liegt bei 210° (corr.), sein Siedepunct in der Nähe des Siedepunctes vom Quecksilber. Die Reactionen, die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffs sind dieselben wie die von Anderson's Anthracen und er scheint in jeder Hinsicht identisch zu sein mit einem vor Kurzem von Fritzsche untersuchten Kohlenwasserstoff, der mit dem neuen Reactiv dieses Gelehrten die violettrothen rhombischen Blätter liefert (s. diese Zeitschr. N. F. 3, 292), denn man erhält dieselben characteristischen Blätter aus dem auf obige Weise dargestellten und völlig gereinigten Kohlenwasserstoff. Der Verf. hat ferner diese characteristische Reaction auch mit dem Anthracen erhalten, welches aus dem Toluol durch Rothglühhitze oder nach der Methode von Limpricht (diese Zeitschr. N. F. 2, 280) dargestellt war, so wie auch mit dem, welches sich bei der Einwirkung des Styrols auf das Benzol bildet. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf dieses vollständig gereinigte Anthracen wurden dieselben Resultate, wie früher mit dem weniger reinen erhalten.

Ueber die Pyrophosphorsäure.

Von Dr. J. H. Gladstone.

(Chem. Soc. J. 5, 435.)

Normale Salze. Setzt man eine Eisenchloridlösung in kleiner Menge zu einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natrium, so löst sich der zuerst entstehende weisse Niederschlag in dem Ueberschuss des Natriumsalzes wieder auf, auf Zusatz von mehr Eisenchlorid wird ein bleibender flockiger Niederschlag erhalten, der sich aber ebenfalls

wieder löst, wenn jetzt ein Ueberschuss von Eisenchlorid hinzugesetzt wird. Bei näherer Untersuchung dieser Reaction fand der Verf., dass das Eisensalz sich anfänglich so lange wieder auflöst bis das Verhältniss von 2 At. Eisenchlorid, FeCl[1]) auf 1 At. $P_2Na_4\Theta_7$ erreicht ist, dann entsteht ein bleibender Niederschlag, welcher zunimmt, bis das Verhältniss 4 : 1 wird, wo kein Eisen mehr in der Lösung bleibt. Um diesen Niederschlag wieder zu lösen, sind viele Atome Eisenchlorid erforderlich. Dieser Versuch deutet auf die Existenz eines löslichen Salzes $P_2Na_2Fe_2\Theta_7$ und eines unlöslichen $P_2Fe_4\Theta_7$. Die letztere Formel mit 3 At. Wasser hat Schwarzenbach schon vor langer Zeit für das pyrophosphorsaure Eisen aufgestellt und die Analysen des Verf's. bestätigen diese Formel. Das Salz $P_2Na_2Fe_2\Theta_7$ konnte in reinem Zustande nicht erhalten werden. Bei der Dialyse blieb es im Dialysator, während das Kochsalz diffundirte, aber als das Chlor verschwunden war, gelatinirte es theilweise. Der ganze Inhalt des Dialysators wurde trotzdem eingedampft und im Rückstande Phosphor, Eisen und Wasser bestimmt. Es war eine grosse Menge Natrium vorhanden, aber die erhaltenen Zahlen passten nicht für die obige Formel. — Anstatt des Eisenchlorids kann ein anderes Eisenoxydsalz und anstatt des Natriumsalzes das Kaliumsalz angewandt werden, ohne dass das Resultat sich ändert.

Wird ein Kupfersalz mit einem löslichen Pyrophosphat gemischt, so löst sich der zuerst gebildete Niederschlag mit tief blauer Farbe wieder auf und bei weiterem Zusatz der Kupferlösung entsteht ein bleibendes grünes Salz von der Zusammensetzung $P_2Cu_4\Theta_7 + 2H_2\Theta$. Das Natriumkupfersalz diffundirte bei der Dialyse ebenso rasch wie das schwefelsaure Natrium.

Auch die Niederschläge, welche man mit Quecksilberoxydul-, Eisenoxydul-, Zink-, Thonerde- und Bleisalzen erhält, lösen sich in überschüssigem pyrophosphorsaurem Natrium leicht auf, die mit Quecksilberoxyd- und Chromoxydsalzen entstehenden aber nicht. Die Doppelsalze werden durch freie Säuren zersetzt. Setzt man z. B. zu dem Natriumeisensalz etwas Schwefelsäure, so wird das pyrophosphorsaure Eisen vollständig gefällt.

Allotropische Salze. Das pyrophosphorsaure Eisen ist leicht löslich in Säuren. Wenige Tropfen Schwefelsäure lösen eine beträchtliche Quantität, aber wenn diese Lösung erhitzt wird, bildet sich ein weisser flockiger, dem ursprünglichen Salze ähnlicher Niederschlag, der aber weder in pyrophosphorsaurem Natrium, noch in Eisenchlorid, noch in verdünnten Säuren, aber leicht in Ammoniak löslich ist. Die Analyse ergab dieselbe Formel wie oben $P_2Fe_4\Theta_7 + 3H_2\Theta$.

Andere Säuren bewirken dieselbe Umwandlung, aber freie Säuren sind dazu erforderlich, Wasser allein verändert das Salz bei Siedhitze nicht. Wenn die Säure mit dem Salze nahezu gesättigt ist, erfolgt die Umwandlung schon bei 30—40°. Man kann dieselbe sogar als

---

1) Fe = 18,66.

Reaction auf Pyrophosphorsäure benutzen. Zu dem Zweck fügt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit ein oder zwei Tropfen Eisenchlorid, darauf genau so viel Schwefelsäure, als zur Lösung des Niederschlags erforderlich ist und erhitzt zum Sieden. Wenn Pyrophosphorsäure vorhanden ist, entsteht Trübung oder Niederschlag.

Ein allotropisches Kupfersalz, welches ebenfalls die obige Zusammensetzung $P_2Cu_4\Theta_7 + 2H_2\Theta$ hat, kann genau auf dieselbe Weise erhalten werden. Aehnliche Niederschläge erhält man beim Erhitzen der Lösungen des Eisenoxydul- und Zinksalzes in verdünnter Schwefelsäure, die Salze von Blei, Chrom und Quecksilberoxydul geben keine Niederschläge. Die Allotropie scheint sich übrigens nicht auf die Pyrophosphorsäure selbst oder ihre Alkalisalze zu erstrecken, denn wenn man das allotropische Eisensalz mit Kali oder das Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, enthält die Lösung gewöhnliche Pyrophosphorsäure.

Bildung der Pyrophosphorsäure. Ausser auf die gewöhnliche Weise, kann die Pyrophosphorsäure auch synthetisch gebildet werden. Wenn Phosphorsäureanhydrid mit einer Lösung von Kali in absolutem Alkohol behandelt wird, entsteht pyrophosphorsaures Kalium:

$$P_2\Theta_5 + 4KH\Theta = P_2K_4\Theta_7 + 2H_2\Theta.$$

Wird Phosphoroxychlorid in eine concentrirte Kalilösung oder in mässig starkes Ammoniak gegossen, so bilden sich unter heftiger Reaction pyrophosphorsaure Salze, sind die Lösungen zu verdünnt, so entstehen Salze der gewöhnlichen Phosphorsäure; ist das Ammoniak dagegen so concentrirt wie möglich, so bildet sich, wie der Verf. früher gezeigt hat, Pyrophosphodiaminsäure. Die Entstehung der Pyrophosphorsäure aus dem Oxychlorid ist schwer verständlich. Wahrscheinlich findet die Reaction in zwei Phasen nach den Gleichungen

$$2PCl_3\Theta + KH\Theta = KCl + HCl + \left.\begin{matrix}PCl_2\Theta\\PCl_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$$

$$\text{und } \left.\begin{matrix}PCl_2\Theta\\PCl_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + 4KH\Theta = 4KCl + \left.\begin{matrix}P(H\Theta)_2\Theta\\P(H\Theta)_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta \text{ statt.}$$

Unter gewissen Verhältnissen kann aber die Zersetzung auch nach den Gleichungen

$$PCl_3\Theta + K_2\Theta = 2KCl + P^{Cl}_{\Theta}\Theta$$

$$\text{und } P^{Cl}_{\Theta}\Theta + K_2\Theta = KCl + P^{K\Theta}_{\Theta}\Theta$$

verlaufen und metaphosphorsaures Salz entstehen. Dieses ist der Fall, wenn man das Oxychlorid tropfenweise auf Kalihydrat oder anderthalb kohlensaures Ammoniak giesst, wenigstens entsteht hierbei neben phosphorsauren Salzen eine Verbindung, die, durch Essigsäure frei gemacht, Eiweiss coagulirt. Trockne kohlensaure Alkalien werden durch das Oxychlorid nicht zersetzt.

Chemische Beiträge aus dem Laboratorium der Lawrence Scientific School.

Von Wolcott Gibbs.

(Sill. Am. J. [2] 44, 207.)

1. *Ueber eine neue allgemeine Methode der Massanalyse.* H. Rose giebt zur Bestimmung der Salpetersäure in einzelnen Fällen eine Methode an, die in dem Ausfällen des Metalles mit Schwefelwasserstoff und Bestimmen der freien Säure durch Titriren besteht. Der Verf. verallgemeinert diese Methode und wendet sie auch zur Bestimmung anderer Säuren an. Wenn das zu analysirende Salz eine nicht flüchtige Säure enthält, auf die Schwefelwasserstoff nicht einwirkt, wird eine abgewogene Menge desselben in Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und Schwefelwasserstoff hindurch geleitet, bis das Metall vollständig ausgefällt ist, was man in einem herausgenommenen Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Schwefelwasserstoffwasser auf einer Porcellanplatte prüft. Man filtrirt dann, lässt das Filtrat und Waschwasser in eine Liter- oder Halbliterflasche fliessen und wäscht so lange mit heissem Wasser, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Man lässt dann erkalten, füllt die Flasche bis zum Strich mit Wasser, schüttelt durch und bestimmt mehrmals in 50 oder 100 Cc. die Säure auf gewöhnliche Weise mit $^1/_{10}$ Normal-Ammoniaklösung. Bei der Bestimmung der Salpetersäure giebt Rose an, dass die Lösung vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff sehr stark verdünnt werden müsse. Nach den Versuchen des Verf.'s reicht dieses aber nicht hin, denn selbst sehr verdünnte Säure wirkt in der Hitze noch so stark auf den Schwefelwasserstoff ein, dass die Bestimmung ungenau wird. Um dieses zu verhindern, fügt der Verf. der Lösung ein neutrales Salz einer nichtflüchtigen organischen Säure hinzu. Bei der Bestimmung der Salzsäure wird eine etwaige Verflüchtigung derselben auf dieselbe Weise verhindert. Diese Methode lässt sich fast in allen Fällen anwenden, wenn das Metall aus der Verbindung durch Schwefelwasserstoff leicht und vollständig gefällt wird. Die Anwesenheit von kleinen Quantitäten Eisen, Thonerde und verschiedener anderer Basen macht es indess fast unmöglich, den Sättigungspunct genau wahrzunehmen. — Diese Ausfällungsmethode ist auch sehr geeignet um reine Normalsäuren von bestimmtem Gehalt, z. B. Normal-Schwefelsäure aus Kupfervitriol, darzustellen.

2. *Ueber die Fällung des Kupfers durch unterphosphorige Säure.* Nach Würtz fällt Unterphosphorigsäure aus Kupfersalzen bei 70° Kupferwasserstoff, der sich bei Siedhitze in Wasserstoff und metallisches Kupfer spaltet. Versuche, diese Fällung bei quantitativen Bestimmungen zu benutzen, ergaben Herrn R. Chauvenet folgende Resultate: Das Kupfer muss als schwefelsaures Salz in der Lösung sein und diese etwas freie Säure enthalten, beim salpetersauren Salz ist die Fällung etwas unvollständig und bei Gegenwart von Salzsäure

oder Chloriden wird das Kupfer nur zu Chlorür reducirt und bleibt gelöst. Die Lösung darf nicht zu verdünnt sein. Die Fällung ist vollständig, wenn eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol mit nicht mehr als dem 10fachen Wasser verdünnt ist. Um die plötzliche Wasserstoffentwicklung zu verhindern und das Kupfer in zusammenhängender Form zu erhalten, ist es gut, die Flüssigkeit nicht sieden zu lassen. Man versetzt mit überschüssiger unterphosphorigsaurer Salzlösung (der Verf. bediente sich der unterphosphorigsauren Magnesia) in der Kälte und lässt die Temperatur allmälig steigen und einige Minuten bei 80—90° stehen, bis das Kupfer vollständig abgeschieden ist, was sich in einem herausgenommenen Tropfen leicht mit Schwefelwasserstoffwasser prüfen lässt. Das Kupfer wird dann durch Decantation ausgewaschen, in einem Porcellantiegel getrocknet und bei mässiger Hitze im Wasserstoffstrom geglüht. Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmassregeln erhält man sehr scharfe Resultate. Die Gegenwart von Eisen beeinträchtigt diese nicht, wenn dasselbe gleichfalls als Sulfat vorhanden ist. Ist aber Eisenchlorid vorhanden, so wird das Kupfer nicht gefällt. Eine Lösung von unterphosphorigsaurem Salz reducirt Eisenchlorid zu Chlorür und diese Reduction geht vorzugsweise rasch und vollständig vor sich, wenn ein Kupfersalz und freie Salzsäure anwesend ist. Der Verf. hat versucht, hierauf eine volumetrische Bestimmung des Eisens zu basiren, aber er konnte kein Mittel finden, um den Punct zu bestimmen, wann die Reduction des Eisens vollständig war. Das von Winkler zu diesem Zwecke empfohlene Sulfocyankalium gab keine scharfe Resultate. — Bei Anwesenheit von Arsenik oder Antimon müssen diese vor der Fällung des Kupfers mit unterphosphorigsauren Salzen entfernt werden.

Um bei der Prüfung von Kupfererzen das Kupfer gleich als Sulfat in Lösung zu bringen, empfiehlt der Verf., das fein gepulverte Erz in einem Porzellantiegel mit dem 3—4fachen Gewicht eines Gemisches von gleichen Molecülen sauren schwefelsauren und salpetersauren Kalis langsam bis zum Rothglühen zu erhitzen. Man fügt dann eine genügende Menge starker Schwefelsäure hinzu, um alles schwefelsaure Kali in saures Salz zu verwandeln und erhitzt wieder vorsichtig, bis die Masse klar geschmolzen ist. Beim Erkalten löst sich die Masse gewöhnlich leicht vom Tiegel ab und letzterer wird nicht angegriffen. Enthält das Erz viel Zweifach-Schwefeleisen, so ist es gut es vorher so lange für sich zu erhitzen, als noch Schwefel fortgeht. Die Schwefelverbindungen von Blei, Zink und Antimon werden auf dieselbe Weise behandelt, auch vollständig oxydirt.

3. *Ueber die Fällung von Kupfer und Nickel durch kohlensaure Alkalien.* Nach H. Rose fällen kohlensaure Alkalien das Kupfer nicht so vollständig, wie kaustische Alkalien. Dieses ist indess nicht in allen Fällen richtig. Nach Versuchen von E. R. Taylor wird das Kupfer aus dem Sulfat, Nitrat und Chlorid vollständig gefällt, wenn man die Lösungen so verdünnt, dass sie im Liter nicht mehr als ungefähr 1 Grm. Metall enthalten, dann einen kleinen Ueber-

schuss von kohlensaurem Alkali hinzusetzt und das Ganze ungefähr eine halbe Stunde kochen lässt. Das Sieden findet ruhig und ohne Stossen statt, der blaugrüne Niederschlag wird dunkelbraun, feinkörnig und ist leicht auszuwaschen. Er wird in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt und das Kupfer als Metall gewogen. Diese Methode giebt sehr genaue Resultate, nur darf man keinen zu grossen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali anwenden. — Das Nickel lässt sich auf dieselbe Weise sehr genau ausfällen, zur Bestimmung des Kobalts kann die Methode aber nicht empfohlen werden. Nach den Versuchen von F. W. Clarke kann letzteres Metall aber sehr genau und vollständig gefällt werden, wenn man nach dem Verfahren von Popp die Lösung mit kohlensaurem Natron neutralisirt, essigsaures Natron hinzufügt und dann mit einem Ueberschuss eines alkalischen unterchlorigsauren Salzes zum Sieden erhitzt, wobei man jedoch Sorge tragen muss, dass die Flüssigkeit alkalisch bleibt. Der Niederschlag lässt sich leicht auswaschen und das daraus reducirte Metall ist alkalifrei.[1])

Kobalt und Nickel können aus den neutralen conc. Lösungen ihre Sulfate, Nitrate und Chloride durch Zusatz von Oxalsäure und einem grossen Ueberschuss von starkem Alkohol gefällt werden. Nach mehrstündigem Stehen ist das Filtrat vollständig frei von Metall und der Niederschlag lässt sich leicht auswaschen. Man wird aber bei analytischen Arbeiten kaum Anwendung von dieser Methode machen können, weil Ammoniak- und überhaupt Alkalisalze die Fällung verhindern und die gefällten oxalsauren Salze in einem so fein zertheiltem Zustande sind, dass es fast unmöglich ist, sie ohne Verlust zu glühen. Die Oxyde von Kupfer, Cadmium, Zink, Mangan und Magnesia werden auf dieselbe Weise ebenfalls vollständig gefällt, aber nicht bei Gegenwart von Alkalisalzen. Dasselbe gilt für salpetersaures Quecksilberoxyd und -Oxydul. In den wenigen Fällen, wo man in der Praxis von dieser Methode Anwendung machen kann, wird es wahrscheinlich das Beste sein, in dem Niederschlage die Oxalsäure mit übermangansaurem Kali zu bestimmen. In einer früheren Abhandlung (diese Zeitschr. N. F. 1, 310) hat der Verf. angegeben, dass die aus siedender Lösung mit Na_2S gefällten Sulfide von Kobalt und Nickel sich, ohne oxydirt zu werden, auf dem Filtrum auswaschen lassen. Um das dazu erforderliche reine Schwefelnatrium darzustellen, empfiehlt der Verf. das tetraëdrische Sulfid $Na_2S + 9$ aq. aus 90 procentigem Alkohol 2 oder 3 mal umzukrystallisiren, dasselbe dann über Schwefelsäure im Vacuum zu trocknen und in einer gut verschlossenen Flasche aufzubewahren.

4. *Ueber die Anwendung von Sand- und Glasfiltern bei quantitativen Analysen.* Zur Bestimmung von Niederschlägen, die auf dem

1) Der Verf. erwähnt bei dieser Gelegenheit, dass die von Rose (Handbuch 6. Aufl. 2, 143) und von Gauhe ihm zugeschriebene Trennungsmethode für Nickel und Kobalt mit Bleisuperoxyd niemals von ihm vorgeschlagen sei.

Filtrum bei bestimmten Temperaturen getrocknet werden sollen, empfiehlt der Verf. den Hals des Trichters mit groben Glasstücken zu verstopfen und dann auf diese nach einander mehrere Schichten von gepulvertem Glas oder Sand zu schütten, in der Art, dass die oberste Schicht aus dem feinsten Pulver besteht.

5. *Ueber die Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat.* Das Mangan kann vortheilhaft, wie die Magnesia, als Ammonium-Phosphat ausgefällt und als Phosphat gewogen werden. Zu dem Zwecke setzt man zu der Manganlösung, die Ammoniak- und Alkalisalze enthalten kann, einen grossen Ueberschuss von phosphorsaurem Natron, löst den weissen Niederschlag wieder in überschüssiger Salz- oder Schwefelsäure auf, erhitzt zum Sieden und fällt mit Ammoniak im Ueberschuss. Es entsteht ein weisser oder halb gelatinöser Niederschlag, der beim Sieden oder bei längerem Stehen, selbst in der Kälte, allmälig krystallinisch und schliesslich vollständig in hübsche, perlglänzende, blass rosenrothe Schuppen verwandelt wird. Es ist am besten, jedesmal in einer Platinschale zu fällen, darin das Ganze 10—15 Minuten zu kochen und die Schale noch eine Stunde in einer dem Siedepunkt der Flüssigkeit nahen Temperatur zu erhitzen. Dann wird filtrirt, mit heissem Wasser gewaschen und geglüht. Das Mangan-Ammoniumphosphat ist in siedendem Wasser und in Ammoniaksalzen fast absolut unlöslich. Es ist nahezu weiss, wird aber zuweilen auf dem Filtrum etwas röther. Nimmt es eine ziemlich tiefrothe Farbe an, so ist es nicht ganz in Ammoniak-Phosphat verwandelt worden. Es muss dann nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst, mehr phosphorsaures Natron und Ammoniak hinzugesetzt und das Sieden erneuert werden. Diese Wiederholung des Processes ist jedoch nur sehr selten nothwendig. Die Methode lässt sich nicht umgekehrt zur Bestimmung der Phosphorsäure verwenden, weil der krystallinische Zustand des Salzes, von dem das Gelingen des Processes abhängt, nur durch Digestion mit einem Ueberschuss von phosphorsauren Salzen hervorgerufen wird.

Versuche über die Trennung der Niobsäure und der Titansäure. Analyse des Aeschynits.

Von C. Marignac.

(N. Arch. ph. nat. Août 1867.)

Die Niob- und Titansäure kommen in sehr vielen Mineralien zusammen vor; ja es giebt kaum eine Varietät von Columbit, welche nicht Spuren von Titansäure enthält. Leider kennt man bis jetzt aber keine Methode, die eine scharfe Trennung beider Säuren gestattet. Die gewöhnlich angewandte Trennungsmethode, Schmelzen der beiden Säuren mit saurem schwefelsaurem Kalium und Behandeln der Masse mit kaltem Wasser (H. Rose) oder mit heissem Wasser (Hermann),

zeigt nicht einmal auf 20—30 Proc. genau das relative Verhältniss der Säuren an. — In einer früheren Abhandlung (diese Zeitschr. N. F. 2, 112) hat der Verf. eine Trennungsmethode angegeben, welche auf der verschiedenen Löslichkeit des Fluoxyniobkaliums und des Fluortitankaliums basirt. Diese Methode ist vorzugsweise geeignet, beide Säuren so viel wie möglich von einander zu trennen und jede in reinem Zustande zu erhalten, aber sie dauert zu lange und es ist fast unmöglich sie anzuwenden, wenn man mit kleinen Quantitäten Substanz arbeiten muss. — Es fehlt nicht an characteristischen Reactionen, bei denen die beiden Körper sich geradezu entgegengesetzt verhalten, wenn sie beide rein sind, sind sie aber gemischt, so reissen sie sich gegenseitig mit nieder und zeigen nicht mehr dieselben Eigenschaften, welche sie isolirt besitzen. So lassen sich beide Säuren als Hydrate leicht in conc. Schwefelsäure lösen und erhitzt man diese Lösungen nach dem Zusatz von Wasser zum Sieden, so trübt sich die Titansäurelösung nur, wenn die Schwefelsäure mit dem 5 oder 6fachen Gewicht Wasser verdünnt ist, während die Niobsäure schon gefällt wird, wenn man der Schwefelsäure das gleiche Gewicht Wasser zugesetzt hat. Setzt man aber einer solchen Niobsäurelösung ein der Niobsäure ungefähr gleiches Gewicht Titansäurehydrat hinzu, so trübt sich diese Lösung beim Sieden auch erst, wenn man sie mit 5—6 Thln. Wasser verdünnt, so dass sich das Gemenge beider Säuren, wie reine Titansäure verhält. Wenn man Titansäure mit kohlensaurem Kalium schmilzt und das mit Wasser angerührte Product mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt, so erhält man bald besonders bei 40 oder 50° eine vollständig klare Flüssigkeit, welche auch nach mehreren Tagen noch klar bleibt. Die Niobsäure, ebenso mit kohlensaurem Kalium geschmolzen, löst sich vollständig in Wasser und fügt man zu dieser Lösung sehr verdünnte Schwefelsäure und erwärmt auf 40—50°, so wird sie rasch vollständig gefällt. Behandelt man aber in derselben Weise ein Gemenge beider Säuren, so erhält man je nach ihrem relativen Verhältniss sehr verschiedene Resultate. Ein Gemenge, welches 64 Proc. Niobsäure enthielt, gab 86 Proc. unlöslichen Rückstand, ein anderes Gemenge mit 60 Proc. Niobsäure hinterliess nur 46 Proc. unlöslicher Säure und ein Gemenge endlich mit 30 Proc. Niobsäure gab eine ganz klar bleibende Lösung, die sich, genau als wenn Titansäure allein vorhanden wäre, erst trübte, als die Temperatur nahezu auf 100° gestiegen war.

Eine Methode, welche eine genauere Bestimmung des relativen Verhältnisses der beiden Säuren ermöglicht, beruht mit einigen Modificationen auf demselben Princip, wie die von Pisani zur Analyse eines Gemenges von Zirkonerde und Titansäure vorgeschlagene, nämlich auf der Reduction der letzteren zu Sesquioxyd und Bestimmung desselben durch Titriren mit übermangansaurem Kalium. Da indess die Niobsäure auch einer theilweisen Reduction fähig ist, so kann die Methode keine absolut genaue sein, ja sie giebt sogar nur dann annähernd richtige Resultate, wenn man gewisse Vorsichtsmassregeln

beobachtet. Metallisches Zink reducirt in einer Lösung beider Säuren in Salzsäure oder Schwefelsäure zuerst die Titansäure, dann die Niobsäure, was man leicht daran erkennt, dass die Lösung sich zuerst violett, roth und später blau färbt. Es ist indess ganz unmöglich in diesem Falle den Moment zu treffen, wo die ganze Titansäure und nur diese reducirt ist. Man erreicht dieses aber sehr leicht, wenn man das Säuregemisch vorher mit Fluorkalium schmilzt und dann in verdünnter Salzsäure löst. Die Gegenwart der Fluorüre verhindert die Reduction der Titansäure durchaus nicht und es nimmt nur die reducirte Lösung eine hellgrüne Farbe an, die Reduction der Niobsäure dagegen wird vollständig verhindert, wenn die Lösung hinreichend verdünnt ist. Diese Methode hat noch ausserdem den Vortheil, dass sie die leichteste und sicherste ist, um beide Säuren vollständig klar gelöst zu erhalten. Sehr wesentlich ist dabei aber der Verdünnungsgrad der Salzsäure. Ist diese zu verdünnt, so wird die Titansäure nicht vollständig reducirt, ist sie zu concentrirt, so wird ein Theil der Niobsäure mit reducirt. Der letztere Fall wird übrigens, wenn er eintritt, sofort angezeigt, denn eine sehr geringe Menge der reducirten Niobsäure ertheilt der Flüssigkeit sofort eine sehr deutliche braune Farbe. Der Gang, den der Verf. nach zahlreichen Versuchen als den besten erkannt hat, ist folgender: Zu allen Versuchen wurden 0,5 Grm. der Säuren angewandt und diese mit 1,5 Grm. Fluorwasserstoff-Fluorkalium anfänglich, um Spritzen zu vermeiden, sehr mässig, nachher rasch und stark erhitzt. In weniger als einer Minute ist die ganze Masse geschmolzen und es ist gut, das Schmelzen nicht länger fortzusetzen, weil das geschmolzene Fluorkalium grosse Neigung hat, sich an den Tiegelwänden in die Höhe zu ziehen. Das erkaltete Product wird in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, wobei man im Ganzen 250 Cc. Säure von 1,015 spec. Gewicht (ungefähr 20 Cc. reine conc. Salzsäure und 230 Cc. Wasser) anwendet. Diese Lösung wird dann in einen Kolben gebracht und nach dem vollständigen Erkalten ein cylindrischer Zinkstab von der Länge, dass er bequem herausgenommen werden kann, in dieselbe gestellt. Man verschliesst dann den Kolben mit einem Kork, durch welchen eine Gasleitungsröhre hindurchgeht, die man an der andern Seite unter Wasser münden lässt, und lässt die Reduction bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. Nach 24 Stunden ist sie beendigt, man entfernt dann rasch die Zinkstange und titrirt sofort mit übermangansaurem Kali. Die Lösung, deren der Verf. sich dazu bedient, enthält 3,95 Grm. Salz im Liter, jeder Cc. derselben entspricht 0,001 Grm. Sauerstoff und zeigt 0,010125 Grm. Titansäure an. Statt der cylindrischen Zinkstäbe kann man auch Zinkstücke anwenden und das Titriren vornehmen, ohne diese vorher zu entfernen, denn nachdem diese 24 Stunden in der Lösung verweilt haben, ist letztere so schwach sauer geworden, dass das Metall während der kurzen Zeit, die das Titriren erfordert, keine bemerkbare Reduction bewirkt. Nur darf man kein zu fein vertheiltes Metall anwenden und die Temperatur sich nicht

erhöhen lassen. — In den meisten Fällen ergab diese Methode sehr exacte Resultate, aber vollkommen sicher ist sie doch nicht, denn bei einer kleinen Zahl von Versuchen kam es vor, dass entweder die Niobsäure theilweise mit reducirt, oder die Reduction der Titansäure nicht vollständig war. Der durch die erstere Ursache bewirkte Fehler kann indess nie bedeutend sein, ohne dass man durch die braune Farbe der Lösung vorher davon in Kenntniss gesetzt ist. Man hat indess kein Mittel, um die vollständige Reduction der Titansäure zu erkennen. — Es ist practisch eine Salzsäure von 1,01 spec. Gewicht anzuwenden, wenn es sich um die Bestimmung einer kleinen Menge Titansäure in der Niobsäure handelt, soll aber umgekehrt eine kleine Menge von Niobsäure neben viel Titansäure bestimmt werden, so wendet man besser eine Säure von 1,02 spec. Gewicht an.

Bei dieser Gelegenheit hat der Verf. einige Versuche über die Zusammensetzung der Oxyde des Niobs gemacht. Die Niobsäure kann in ihrer salzsauren Lösung durch Zink zu dem blauen oder braunen Oxyd reducirt werden. Ersteres erhält man, wenn die Lösung möglichst wenig überschüssige Salzsäure enthält: in einer stark sauren Lösung dagegen bildet sich immer das braune Oxyd. Dasselbe ist auch bei Gegenwart von Flusssäure der Fall.

Es gelang nicht die Zusammensetzung des blauen Oxydes zu bestimmen, weil dieses zu unbeständig ist. Um die des braunen Oxyds zu finden, wurde Fluoxyniobkalium mit conc. Salzsäure und Zink gekocht, bis das Zink gelöst war und dann mit übermangansaurem Kalium titrirt. Nach diesen Versuchen scheint es, dass die Niobsäure den dritten Theil ihres Sauerstoffs verliert und dass das braune Oxyd ein intermediäres Oxyd von der complicirten Formel $Nb_3Θ_5$ ist.

Analyse des Aeschynits. Die gewöhnliche Methode, Schmelzen des fein gepulverten Minerals mit saurem schwefelsauren Kalium, welche sehr gute Resultate giebt, wenn das Mineral nur Tantal- und Niobsäure enthält, lässt sich nicht anwenden, wenn, wie beim Aeschynit, gleichzeitig Titansäure vorhanden ist, weil dann beim Behandeln mit warmem Wasser eine beträchtliche Menge dieser Säuren sich löst, die man später mit allen Basen zusammen erhält. Viel besser ist es, das Mineral mit dem doppelten Gewicht Fluorwasserstoff-Fluorkalium zusammenzuschmelzen. Diese Operation lässt sich in wenigen Minuten ausführen und es ist zur vollständigen Zersetzung nicht einmal erforderlich, dass das Mineral sehr fein gepulvert ist. Die erkaltete Masse wird mit Wasser, welches mit Flusssäure angesäuert ist, zum Sieden erhitzt. Dadurch lösen sich alle Säuren als Kaliumfluorverbindungen auf und die Basen bleiben als unlösliche Fluoride zurück. Es ist leicht, durch Auswaschen die ersteren Verbindungen vollständig auszuziehen, aber es würde sehr lange Zeit erfordern, wenn man so lange auswaschen wollte, bis das Wasser Nichts mehr aufnimmt, weil sich nämlich eine Eisenkaliumfluorverbindung gebildet hat, die in Wasser ausserordentlich wenig löslich ist.

Die unlöslichen Fluoride wurden mit conc. Schwefelsäure zersetzt,

der Ueberschuss der Säure verjagt, der Rückstand vollständig in Wasser gelöst und die genügend verdünnte Lösung mit Ammoniak gefällt. Der *Kalk* allein blieb in der Lösung und wurde auf gewöhliche Weise bestimmt. Magnesia war nicht vorhanden. Der mit Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde in Salzsäure wieder gelöst, die Lösung fast zur Trockne verdunstet, dann mit Wasser verdünnt und mit oxalsaurem Ammon gefällt. In der Lösung blieben nur Spuren von *Eisen*, die mit Ammoniak gefällt wurden. Die oxalsauren Salze wurden geglüht und gewogen, dann mit saurem schwefelsaurem Kalium gesättigt, der Niederschlag mit einer Lösung desselben Salzes ausgewaschen und die gelöst bleibende *Yttererde* durch Kali gefällt. Die gefällten schwefelsauren Doppelsalze wurden in siedendem salzsäurehaltigem Wasser wieder gelöst und durch Kali bei Siedhitze gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen und aus der siedenden Lösung mit unterschwefligsaurem Natron die *Thorerde* gefällt. Aus dem Filtrate endlich wurden *Cer-*, *Lanthan-* und *Didymoxyd* durch Kali bei Siedhitze abgeschieden. Um annähernd den Gehalt an Ceroxyd zu bestimmen, behandelte der Verf. noch das Gemenge der drei letzteren Oxyde mit sehr verdünnter Salpetersäure.

Die wässrige Lösung der Doppelfluoride wurde zur Trockne verdunstet, bis keine Dämpfe von Flusssäure mehr entwichen und der Rückstand wieder in siedendem Wasser gelöst. Es blieb ein sehr kleiner Rückstand von Eisenkaliumfluorür, dieser lieferte nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure und Wiederauflösen in Wasser, beim Fällen mit Salpetersäure eine Spur von Erden, welche mit den bei der ersten Operation erhaltenen vereinigt wurde. Das Eisenoxyd wurde mit Ammoniak gefällt. — Die von Flusssäure befreite Lösung der Fluorverbindungen gab mit Schwefelwasserstoff eine sehr kleine Menge von Schwefelzinn, welches als Oxyd bestimmt wurde. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Wasser und etwas schwefliger Säure (um die Lösung des Eisens zu erleichtern) so lange gekocht, bis die letztere Säure ganz verflüchtigt war. Fast die ganze Menge der Metallsäuren bleibt ungelöst. Das Filtrat wurde, so weit es ohne einen bleibenden Niederschlag zu erzeugen, möglich war, mit Ammoniak neutralisirt und dann die kleine Menge der in Lösung gegangenen Säuren mit unterschwefligsaurem Natron gefällt. Das Eisen endlich wurde nach dem Einleiten von Chlor mit Ammoniak niedergeschlagen. Als mittleres Resultat von vier gut unter sich stimmenden Analysen wurden folgende Zahlen erhalten, welche der Verf. mit den von Hermann gefundenen zusammenstellt:

	Marignac.	Hermann.
Metallsäuren	51,45	47,35
Zinnsäure	0,18	—
Thorerde	15,75	22,91
Ceroxydul	18,49	15,96
Lanthan- und Didymoxyd .	5,60	
Yttererde	1,12	5,30
Eisenoxydul	3,17	6,00
Kalk	2,75	1,50
Glühverlust	1,07	1,70
	99,58	100,72

Bei näherer Untersuchung der Metallsäuren, deren spec. Gewicht = 4,265 war, also in der Mitte zwischen dem der Niob- und der Titansäure lag, erkannte der Verf., dass sie in der That nichts Anderes als ein Gemenge dieser beiden Säuren waren. Sie wurden in Kaliumfluorverbindungen verwandelt und diese durch Krystallisation von einander getrennt. Die ersten Krystallisationen waren reines Fluortitankalium, die letzten reines Fluoxyniobkalium. — Bei der Bestimmung des relativen Verhältnisses der beiden Säuren wurden in vier Versuchen folgende Zahlen erhalten:

Niobsäure	55,6	56,3	60,2	58,4
Titansäure	44,4	43,7	39,8	41,6

Sehr wahrscheinlich sind beide Säuren in dem Verhältniss $2Nb_2\Theta_5 : 5Ti\Theta_2$ (56,96 Proc. $Nb_2\Theta_5$ und 43,04 Proc. $Ti\Theta_2$) vorhanden. Es ist dieses dasselbe Verhältniss, in welchem sie im Euxenit vorkommen. Die beiden Mineralien würden sich dann nur durch die Natur und das relative Verhältniss der mit den Säuren verbundenen Basen unterscheiden und man könnte die Zusammensetzung beider durch die allgemeine Formel

$$5(RO, TiO_2) + 2(2RO, Nb_2O_5)$$

ausdrücken.

Jedenfalls folgt aus diesen Versuchen, dass die Säure im Aeschynit wahrscheinlich ganz, gewiss aber bei weitem zum grössten Theil nur aus Niobsäure und Titansäure besteht und dass kein Grund vorhanden ist, darin, wie Hermann es thut, eine eigenthümliche Säure, die Ilmensäure anzunehmen.

Vorläufige Notiz über eine neue aus Chlorcyan und Natriumalkoholat entstehende Verbindung.

Von O. Olshausen.

Bei der Darstellung der Cloëzschen Cyansäureäthers (Cyanätholins) aus Chlorcyan und Natriumalkoholat habe ich wiederholt die Bildung einer krystallinischen Substanz beobachtet, die neben dem Cyanätholin unter noch nicht genau ermittelten Umständen fast ausnahmslos zu entstehen scheint.

Durch pressen zwischen Fliesspapier und wiederholtes umkrystallisiren aus Aether gereinigt bildet sie blendend weisse Krystalle, die in Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser dagegen schwer löslich sind; sie schmelzen bei 125° und sind nicht unzersetzt flüchtig. Gegen Säuren verhält sich die Substanz wie eine Base.

Trotz zahlreicher Analysen ist es mir bisher nicht gelungen, die Zusammensetzung des neuen Körpers mit Sicherheit zu ermitteln, da er ausserordentlich schwer verbrennt und in Folge dessen die Kohlenstoffbestimmungen bedeutenden Schwankungen unterlagen; doch kann der Kohlenstoffgehalt nicht viel von 44 Proc. abweichen; für den Wasserstoff ergaben übereinstimmende Analysen 6,4 Proc. und für den Stickstoff 33,6 Proc.

Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid versetzt beim langsamen verdunsten über Schwefelsäure ein schön krystallisirtes Platinsalz und die wässrige Lösung mit salpetersaurem Silber eine Silberverbindung; die bis jetzt vorliegenden Analysen lassen schliessen, dass diese Salze nicht mehr der ursprünglichen Base, sondern Zersetzungsproducten derselben angehören.

Ich bin mit der näheren Untersuchung der vorerwähnten Substanzen beschäftigt und habe die Absicht, die analogen Verbindungen auch in andern Reihen, z. B. in der Methyl-, Amyl- und Phenylreihe aufzusuchen.

Berlin, Universitätslaboratorium, 2. November 1867.

Ueber Trichlorphenolsäure und Dichlorchinon.

Von August Faust.

Obgleich diese Säure schon mehrfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen ist, hielt ich es doch nicht für unnütz sie weiter zu untersuchen, da ich einige Angaben über dieselbe nicht zutreffend fand, und einige ihrer Zersetzungen noch wenig aufgeklärt waren.

Die Trichlorphenolsäure, $\mathrm{C_6H_3Cl_3O}$, bildet sich leicht, wie bekannt, bei anhaltendem Einleiten von trocknem Chlor in geschmolzene, reine Phenolsäure; man setzt die Einführung des Chlors, zuletzt unter Erwärmung, so lange fort, bis der Schmelzpunct der Säure in der Nähe von 67° liegt, worauf man destillirt. Durch öftere fraktionirte Destillation erhält man die Säure rein.

Die reine Säure siedet bei 243,5—244,5° und schmilzt zwischen 67—68°. Bei noch so oft wiederholten Destillationen waren die zurückbleibenden Theile etwas gebräunt. Sie ist flüchtig mit Wasserdämpfen. Ihre Lösung in schwachem Alkohol röthet blaues Lakmuspapier.

Ihre unten angegebenen Salze mit Alkalien und alkalischen Erden reagiren alkalisch und riechen meistens nach der Säure. Diese Salze

wurden grösstentheils durch Kochen der betreffenden kohlensauren Basis mit überschüssiger Säure dargestellt.

Kaliumsalz, $C_6H_2Cl_3O.K + \frac{1}{2}H_2O$. Blumenkohlartige Massen, unter dem Mikroskope haarförmige Nadeln mit garbenförmiger Gruppirung. Verliert, wie auch das Magnesiumsalz, schon zwischen 60—80° Säure, weshalb das Krystallwasser aus mehreren, gut stimmenden Analysen berechnet werden musste. Leicht löslich im Wasser. Am Lichte röthlich werdend.

Magnesiumsalz, $(C_6H_2Cl_3O)_2Mg + 2H_2O$. Krystallisirt träge, unter dem Mikroskope stellen die Krystalle spitze, kreisförmig gruppirte Nadeln dar. Leicht löslich in Wasser.

Bleisalze. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Säure und Bleizucker schied sich alsbald ein weisses, bei Vergrösserung krystallinisches Pulver aus, dessen Bleigehalt ziemlich zu der Formel $4([C_6H_2Cl_3O]_2Pb) + PbO$ passt. Bei weiterm Verdampfen der Lösung krystallisirte das normale Salz $(C_6H_2Cl_3O)_2Pb$ in feinen Prismen aus.

Baryumsalz, $(C_6H_2Cl_3O)_2Ba + 4H_2O$. Dies schon von Laurent untersuchte Salz wurde nochmals analysirt, da sein Wassergehalt noch unbekannt war. Es verliert sein Wasser bei 140°; bei 170° geht etwas Säure weg. Es krystallisirt in radförmig gruppirten Blättchen und ist nicht ganz leicht löslich. Auch das Silber- und Ammonsalz wurden noch einmal analysirt und die Formeln von Erdmann und Laurent bestätigt.

Silbersalz, $C_6H_2Cl_3O.Ag$. Der gelbe, amorphe Niederschlag zersetzt sich schon durch sehr verdünnte Salpetersäure beim Erwärmen in Chlorsilber und wahrscheinlich Dichlorchinon.

Ammoniumsalz, $C_6H_2Cl_3O.(NH_4)$. Schöne, grosse Nadeln, die am Licht leicht eine graue bis violette Färbung annehmen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Verliert an der Luft Ammoniak; zersetzt sich beim Erhitzen.

Aethyläther, $C_6H_2Cl_3O.C_2H_5$. Durch Kochen des Kalisalzes mit Jodäthyl erhalten. Schöne, weisse Prismen mit Seideglanz. Siedet bei 246° und schmilzt zwischen 43—44°. Wässrige Kalilauge lässt ihn unverändert; alkoholische Kalilauge scheint erst nach längerem Kochen auf ihn einzuwirken. Rothe, rauchende Salpetersäure wirkt kalt auf den Aether fast gar nicht ein. Ein Gemisch von rother Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt ihn in einen Körper, der in weissen, büschelförmigen Krystallen anschiesst, die zwischen 53—54° schmelzen.

Man hat schon früher die Einwirkung der Salpetersäure auf Trichlorphenol untersucht nnd die entstehende gelbe Verbindung für Chloranil gehalten, obgleich die Zersetzung sichtlich sehr glatt verläuft. Ich habe nun nachgewiesen, dass hierbei sehr leicht Dichlorchinon nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_6H_3Cl_3O + NO_3H = C_6H_2Cl_2O_2 + HCl + NO_2H$$

Es macht dies wahrscheinlich, dass bei der Oxydation des Benzols

mit chloriger Säure Phenol entsteht und dies gleichzeitig gechlort und oxydirt wird, da Carius (Ann. Chem. Pharm. 143, 315) auf diesem Wege ebenfalls Dichlorchinon erhalten hat. Ferner erscheint es beachtenswerth, dass sich das Trichlorphenol so anders verhält beim Nitriren als das Mono- und Dichlorphenol, und, wie es nach vorläufigen Versuchen scheint, auch der Trichlorphenoläther. Es scheint in diesem Aether der leicht mit Chlor als Salzsäure abscheidbare Wasserstoff durch fester gehaltenes Aethyl vertreten zu sein.

Das so erhaltene Dichlorchinon, $\Theta_6 H_2 Cl_2 \Theta_2$, krystallisirt aus heissem Alkohol in ausgezeichneten, strohgelben, glänzenden, zolllangen Prismen, die an einer Seite bündelweise zusammengefügt sind. Es löst sich etwas in kaltem, reichlich in heissem Alkohol, ferner etwas in kochendem Wasser und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Färbt die Haut röthlich braun. Riecht eigenthümlich aromatisch. Schmilzt bei 120°; sublimirt aber schon bei weit niedrigerer Temperatur. Beim Uebergiessen mit Ammoniak bleiben die Dichlorchinonkrystalle anfangs farblos, dann umgeben sie sich mit einer grünen Zone, hierauf bilden sie eine röthliche Lösung, die allmälig in eine dunkelbraune übergeht, aus den Säuren des Dichlorchinons nicht wieder ausfällen. Die übrigen Alkalien lösen es ebenfalls mit schöner brauner Farbe auf. Eisenchlorid scheidet aus wässriger Dichlorchinonlösung feine, weisse Nadeln ab. — Ich werde diese Bildung des Dichlorchinons, seine Eigenschaften und Umwandlungsprodukte weiter verfolgen, um auf diese Weise vielleicht ein billiges und ergiebiges Verfahren zur Darstellung des Chinons zu finden.

Göttingen, 1. November 1867.

Neue Methode zur Darstellung des Cymols aus dem Campher. Von Louguinine und Lippmann. — Die Darstellung des Cymols durch Destillation von Campher über Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid ist sehr unbequem, weil man die Destillation wenigstens 4 mal wiederholen muss und dann ein Product erhält, von dem nahezu ein Drittel unter 175° übergeht.[1]) Leichter erhält man das Cymol auf folgende Weise: Nach den Versuchen von Pfaundler entsteht bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Campher eine bei 183° siedende Flüssigkeit, welche mit Wasser einen krystallisirenden Körper $\Theta_{10}H_{15}Cl$ liefert, der bei der Destillation leicht Salzsäure verliert und dabei, wie Pfaundler vermuthet, in Cymol übergeht, welches Pfaundler indess nicht rein und chlorfrei erhalten konnte. Die Versuche der Verf. führten zu einem besseren Resultat. Gleiche Mol. Campher und Phosphorchlorid wurden in der Kälte zusammengerieben. Unter Entwicklung von viel Salzsäure bildete sich eine halbflüssige Masse. Diese wurde aus einer Retorte so langsam destillirt, dass dazu auf 100 Grm. angewandten Camphers 8 Stunden erforderlich waren. Es entwickelte sich beständig Salzsäure, die übergehenden Tropfen waren vollständig klar und es blieb schliesslich nur noch eine kleine Menge harzartiger Substanz in der Retorte zurück. Das Destillat wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und einmal über Natrium rectificirt. Dabei ging

1) Vergl. diese Zeitschr, N. F. 1, 289 Note und N. F. 3, 104. F.

es zwischen 175 und 178° über. Die Analyse ergab die Formel des Cymols. Ein Versuch, aus diesem Cymol durch Addition von Salzsäure die Verbin- $C_{10}H_{15}Cl$ zu regeneriren, war erfolglos. (Bull. soc. chim. 7, 374.)

Acorin, ein Glycosid im Kalmus. Von Aug. Faust. — Ungeschälte Kalmuswurzeln werden wiederholt mit Regenwasser ausgekocht, die abgepressten Flüssigkeiten auf das Gewicht der angewandten Wurzeln verdampft und mit einem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Die von dem Niederschlag abkolirte Flüssigkeit wird mit Bleizucker und Bleiessig so lange vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff oder Glaubersalz vom Blei befreit. Dann wird der Alkohol abdestillirt, die Flüssigkeit auf den fünften Theil des Gewichtes der angewandten Wurzeln eingedampft, mit Natronlauge alkalisch gemacht und wiederholt mit je dem halben Volumen Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt das Acorin als einen weichen harzartigen Körper von der Farbe des gereinigten Honigs und einem starken Kalmusgeschmack. Es gelang nicht, das Acorin in festem Zustande zu erhalten. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, wird aus ersterer Lösung durch Benzol, aus letzterer durch Wasser gefällt. Die alkoholische Lösung reagirt schwach alkalisch. In Salzsäure löst es sich schwierig, aber vollständig, ohne die Säure zu neutralisiren. Eine solche Lösung reducirt Gold- und Platinchloridlösung nach einiger Zeit. Phosphormolybdänsaures Natron fällt die salzsaure Lösung, aber dabei findet nach einiger Zeit ebenfalls Reduction der Molybdänsäure statt. Das Acorin wird ferner gefällt durch Gerbsäure, Jodquecksilberkalium und Jodwasser, durch letzteres kermesartig. Beim Glühen mit Natronkalk entwickelt es Ammoniak. Es reducirt die Fehling'sche Lösung und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Barytwasser in Zucker und eine harzartige, stickstoffhaltige Substanz gespalten. (Arch. Pharm. 181, 214.)

Zur Darstellung von Bromsalzen. Von Aug. Faust. — Prof. Bödecker wendet zur Darstellung von Bromsalzen folgende Methode an: Man bereitet zunächst Bromschwefel durch einfaches Vermischen von 20 Thln. Schwefelblumen mit 240 Thln. Brom in einer Kochflasche. Die Verbindung beider Körper erfolgt rasch und ohne alle Gefahr. Diesen Bromschwefel giesst man allmälig in dünne Kalkmilch, die man aus 140 Thln. reinen Aetzkalks darstellt. Die Umsetzung zu Bromcalcium und schwefelsaurem Calcium

$$2(SBr_6) + 8CaO = 6(CaBr_2) + 2(CaSO_4)$$

erfolgt rasch unter Erwärmung. Man filtrirt, wäscht den Rückstand gut aus, sättigt mit Kohlensäure, erhitzt zum Sieden, filtrirt, dampft das Filtrat auf ein kleines Volumen ein, vermischt dieses mit der doppelten Menge Alkohol und lässt einige Tage stehen. Nach dem Abfiltriren vom gefällten Gyps wird die Lösung zur Trockne verdunstet. Es bleibt reines Bromcalcium. Noch einfacher ist die Darstellung von Brombaryum, da hier die Trennung vom schwefelsauren Salze wegfällt. Aus diesen Salzen werden durch Wechselzersetzung die anderen erhalten. (Arch. Pharm. 181, 216.)

Ueber eine neue Probe auf unterschwefligsaure Salze. Von Carey Lea. — Wenn man eine mit Ammoniak alkalisch gemachte Rutheniumlösung mit unterschwefligsaurem Natron kocht, nimmt sie allmälig eine rosenrothe Farbe an, die in Carminroth übergeht. Bei concentrirten Lösungen ist die Farbe so intensiv, dass sie fast schwarz erscheint. Eine Lösung, die $^1/_{4000}$ eines unterschwefligsauren Salzes enthält, färbt sich noch rosenroth, eine die $^1/_{12000}$ enthält, fleischfarben und eine die nur $^1/_{25000}$ enthält, blassroth (salmon colour).

Verdünnte Rutheniumlösungen haben grosse Neigung, nach und nach

das Metall als Oxyd abzuscheiden und zeigen, bevor noch ein Niederschlag sichtbar ist, gleich nach der Verdünnung veränderte Reactionen. Deshalb ist es gut, die als Reagens dienende Lösung beim Verdünnen mit einigen Tropfen Salzsäure zu kochen und dann unmittelbar nachher sie alkalisch zu machen. Dadurch wird die Schärfe der Reaction nicht nur nicht beeinträchtigt, sondern im Gegentheil bedeutend erhöht. Die Reaction gelingt am besten, wenn sehr wenig Ruthenium vorhanden ist. Nachdem man die Rutheniumlösung hinzugesetzt hat, muss die Flüssigkeit nur eine sehr schwache olivengrüne Farbe haben und fast farblos sein, sonst erhält man bei Spuren von unterschwefligsauren Salzen anstatt des reinen Carminroth nur eine blassrothe oder feuerrothe Farbe. (Sill. Am. J. [2] 44, 222.)

Analyse eines Gallensteins. Neue Methode zur Darstellung von Biliverdin. Von Dr. T. L. Phipson. — Die untersuchte Concretion war der Leber eines Schweines entnommen. Sie war von beträchtlicher Grösse, über 3 Zoll lang und 2 Zoll dick und war ringsum von einer dünnen Membran umgeben, die sie von dem Lebergewebe trennte. Sie war wachsartig, ohne krystallinische Structur und gab gepulvert ein sehr schwach saures, gelbes Pulver, welches von Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und anderen Lösungsmitteln in der Hitze und Kälte nur wenig angegriffen wurde. Concentrirte Schwefelsäure färbt es zuerst carmoisinroth und löst es dann mit prächtig smaragdgrüner Farbe. Aus dieser Lösung fällte Wasser Biliverdin, als grüne, harzige Masse. — Aether entzog dem Pulver etwas Fett und Cholesterin. Nach der Behandlung mit Aether nahm Alkohol eine ansehnliche Menge von hyocholsaurem Natrium auf, zusammen mit etwas freier Hyocholsäure und einer neutralen, weissen, in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslichen Substanz (Hyocholin), auf welche der Verf. später zurückkommen will. — Wird der Stein kurze Zeit mit heisser Natronlauge behandelt, so wird eine grosse Menge des gelben Farbstoffes und etwas Caprylsäure gelöst. Die Hauptmasse der Concretion bestand aus Cholepyrohin (Biliphein nach Heintz) und Schleim. Die quantitative Analyse des Steins ergab:

	I	II
Wasser	8,00	8,10
Cholesterin mit etwas Fett	1,35	1,85
Schleim	11,50	10,98
Hyocholsaures Natrium mit etwas freier Hyocholsäure und Hyocholin	2,75	2,75
Cholepyrohin (Biliphein)	61,36	62,67
Kohlensaures Calcium	1,55	
Phosphorsaures Calcium	3,25	
Natron	1,11	13,65
Chlornatrium	7,13	
Caprylsäure u. unbestimmte Substanzen	2,00	
	100,00	100,00

Das Biliverdin hat die grösste Aehnlichkeit mit dem Chlorophyll und unterscheidet sich, soweit die vergleichenden Versuche des Verf.'s reichen, davon nur durch die Elemente von 2 Aeq. Kohlensäure. Der Verf. hat früher (Compt. red. 1858) gefunden, das der gelbe Farbstoff der Blätter im Herbste sich in conc. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe löst. Der oben beschriebene gelbe Farbstoff verhält sich ebenso und es lässt sich leicht daraus Biliverdin erhalten. Zu dem Zweck trägt man das Pulver nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur in conc. Schwefelsäure ein und rührt beständig um. Nach kurzer Zeit sind Schleim und andere Substanzen zerstört oder gelöst und es hat sich eine dunkelgrüne Flüssigkeit gebildet, welche beim Eintragen in eine grosse Menge kalten Wassers das Biliverdin fallen lässt. Dieses wird durch Decantation ausgewaschen und

schliesslich in Alkohol gelöst. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt es in vollkommen reinem Zustande zurück.

Die Lösung des Cholepyrohins in Natron ist gelb gefärbt, aber bei längerem Kochen an der Luft wird sie grün und Säuren fällen dann Biliverdin vermischt mit Schleim. Die grüne Farbe der alkoholischen Biliverdinlösung ist sehr beständig, selbst schweflige Säure und nascirender Wasserstoff wirken nicht darauf ein. Der gelbe Farbstoff dagegen hat grosse Neigung sich grün zu färben. Im Sonnenlicht wird er viel heller und nach einiger Zeit nahezu weiss. (Chem. Soc. J. 5, 455.)

Ueber Julin's Chlorkohlenstoff. Von Henry Basset. — Der Verf. hat die Vermuthung von Hugo Müller (diese Zeitschr. 1864, 40), dass Julin's Chlorkohlenstoff mit dem von ihm entdeckten sechsfach gechlorten Benzol identisch sei, vollkommen bestätigt gefunden. Der Chlorkohlenstoff wurde durch Leiten von Chloroformdämpfen durch eine rothglühende, mit Porzellanstücken gefüllte Röhre erhalten. Das halbfeste Product wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, dann mit ziemlich verdünntem Alkohol ausgekocht und der Rückstand aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisirt. Die braune Farbe des Productes lässt sich durch wiederholtes Krystallisiren nicht entfernen, aber durch Sublimation erhält man es weiss und nach einmaligem Umkrystallisiren ist es dann vollständig rein. Eine im Quecksilberdampf ausgeführte Dampfdichte-Bestimmung gab die Zahl 10,06, während die Formel Θ_6Cl_6 9,87 verlangt. Ausserdem hat der Verf. die Verbindung aber auch noch mit dem von H. Müller selbst dargestellten sechsfach gechlorten Benzol verglichen und gefunden, dass beide Körper nicht von einander zu unterscheiden sind. Beide schmelzen bei 231° (corr.) und erstarren wieder bei 226°. (Chem. Soc. J. 5, 443.)

Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoff-Terpentinöl auf Anilin und Rosanilin. Von Ch. Lauth und A. Oppenheim. Das feste Chlorwasserstoff-Camphen $\Theta_{10}H_{16}$,HCl wirkt in alkoholischer Lösung selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° nicht auf das Rosanilin ein. In Anilin löst es sich leicht und bei 150° in verschlossenen Gefässen findet Einwirkung statt. Nach 12stündigem Erhitzen entsteht ein Krystallbrei, aus dem Wasser salzsaures Anilin auszieht. Der Rückstand wurde mit Salzsäure behandelt, um überschüssiges Anilin zu entfernen, dann mit Wasser versetzt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein weisser krystallinischer Körper über, der bei 40° schmolz und alle Eigenschaften des Terecamphens besass.

Das feste Zweifach-Chlorwasserstoff-Camphen $\Theta_{10}H_{16}$,2HCl liefert beim Erhitzen mit Rosanilin in alkoholischer Lösung eine braune Substanz, die nicht in der Technik zu verwenden ist und nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte. In Anilin löst sich das Zweifach-Chlorwasserstoff-Camphen sehr leicht. Erhitzt man diese Lösung in einem offenen Gefäss, so tritt beim Siedepunct des Anilins eine plötzliche Reaction ein, bei der sich salzsaures Anilin und Terpilen bilden, die sich durch Behandeln mit Wasser und Salzsäure leicht trennen lassen. Die Reaction verläuft glatt und sie kann mit Vortheil zur Darstellung des Terpilens benutzt werden.

Das Terpilen bleibt selbst in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether flüssig, während bei dieser Kälte das Menthol $\Theta_{10}H_{18}$ syrupförmig wird und das Zweifach-Chlorwasserstoff-Terpilen sich in seine feste Modification verwandelt. Einmal gebildet halten sich diese Krystalle auch bei gewöhnlicher Temperatur. (Bull. soc. chim. 8, 6.)

Löslichkeit einiger Salze in Glycerin. Von Aug. Vogel. — Der Verf. hat die Löslichkeit einiger Salze in gereinigtem farblosen Glycerin von 1,225 spec. Gewicht durch Berechnung aus dem spec. Gewicht der

Salzlösung bestimmt. 1 Th. Borax bedarf danach zur Lösung 14,7 Thle. Glycerin, 1 Th. kohlensaures Kali, 13,5 Thle., 1 Th. Kalisalpeter 10 Thle. und 1 Th. schwefelsaures Kali 75 Thle. (N. Rep. f. Pharm. 16, 557.)

Ueber einige Kupfersalze. Von A. Commaille. — In Gemeinschaft mit Millon hat der Verf. früher aus essigsaurem Kupfer und schwefliger Säure ein Salz $CuO,Cu_2O,2SO_2 + 2HO$ erhalten. Aehnliche Verbindungen lassen sich, wenn auch nicht in reinem Zustande, auch unter anderen Verhältnissen erhalten. Die rothe Farbe und die Form der Krystalle (schiefe Prismen) lassen hierüber nicht im Zweifel, nur variirt in ihnen das Verhältniss des Kupferoxyduls zum Oxyd: 1. Wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Kali auf Kupfervitriol einwirken lässt, erhält man einen rothen krystallinischen Niederschlag, den Berzelius als schwefligsaures Kupferoxydul ansah, der aber nur die Hälfte des Kupfers in Form von Oxydul und ausserdem auch noch Kali enthält; 2. wenn man Kupfervitriol mit weniger Kali versetzt, als zur Fällung des ganzen Oxyds erforderlich ist, dann schweflige Säure und hierauf Kohlensäure hindurchleitet, so verwandelt sich der gelatinöse blaue Niederschlag nach und nach in rothe Krystalle; 3. wenn man die Kupfervitriollösung mit schwefliger Säure sättigt und dann Kali hinzusetzt; 4. wenn man Kali zu Kupfervitriol setzt, den Niederschlag mit Hülfe von Zucker löst und dann schweflige Säure einleitet; 5. wenn man etwas schwarzes Oxyd in siedendem Wasser suspendirt hält und einen Strom von schwefliger Säure hindurchleitet.

Doppelsalze, welche Kupferoxydul, Alkali und schweflige Säure enthalten, sind namentlich von Péan de Saint Gilles, Rogojski und Böttger untersucht. Das von Böttger beschriebene Salz hat die Formel $Cu_2OSO_2, NH_4OSO_2 + 2HO$, das von Rogojski die Formel $Cu_2OSO_2 + NH_4OSO_2$ und für dieses Salz hat kürzlich Vohl (diese Zeitschr. N. F. 1, 543) eine neue Darstellungsmethode angegeben. Der Verf. hat dieselbe Verbindung, aber wasserhaltig auf 2 Weisen erhalten: 1. indem er schweflige Säure durch eine ammoniakalische Kupfervitriollösung leitete, und 2. indem er eine ammoniakalische Lösung von essigsaurem Kupfer mit metallischem Kupfer entfärbte und dann schweflige Säure hindurchleitete. Im ersteren Falle erhält man eine grosse Menge farbloser hexagonaler Tafeln, die oft mit einem orangerothen Körper verunreinigt sind. Man muss sie in verdünntem Ammoniak wieder auflösen und diese Lösung wieder mit schwefliger Säure sättigen, so scheiden sie sich sehr rein ab. Getrocknet lassen sie sich lange an der Luft aufbewahren. Die Analyse ergab für die auf beide Weisen erhaltenen Salze die Formel $(Cu_2O.SO_2)(NH_4OSO_2) + 2HO$.

Wenn man in eine Lösung von neutralem schwefligsauren Natron unter beständigem Umrühren so lange eine höchst concentrirte Lösung von essigsaurem Kupfer hinzufügt, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet, so entfärbt sich beim Stehen die gelblich grüne Lösung allmälig und es scheiden sich zahlreiche mikroskopische Krystalle ab, die farblos aber gewöhnlich durch eine fremde Substanz schwach röthlich gelb gefärbt sind. Die Analyse ergab für dieses Salz die Formel $Cu_2OSO_2,NaOSO_2 + 2HO$. — Lässt man diese Krystalle in der Flüssigkeit länger verweilen, so wird letztere vollständig farblos und das Salz nimmt nach und nach eine andere Form an und verliert seinen röthlichen Schein. Unter dem Mikroskop bemerkt man dann durchsichtige quadratische Blätter, welche man mit destillirtem Wasser durch Decantation auswaschen kann. Feuchte Luft färbt diese Verbindung grün, Essigsäure und schweflige Säure röthen sie. Sie hat dieselbe Zusammensetzung wie das zuerst entstehende Salz, enthält aber anstatt 2 At. 11 At. Krystallwasser. (J. pharm. 6, 107).

Qualitative Erkennung von Cyan bei Gegenwart von Chlor. Von F. S. Barff. — Man fällt mit Silberlösung aus und erhitzt die Silbersalze einige Zeit in einer Porzellanschale mit Natron- oder Kalilauge, verdünnt mit Wasser, filtrirt vom Silberoxyd und versetzt das Filtrat mit Salpetersäure. Ist Cyan vorhanden, so entsteht jetzt ein Niederschlag, im entgegengesetzten Falle bleibt die Lösung klar.

(Laboratory, Aug. 17, 1867, 345.)

Ueber einige freiwillige Zersetzungen, welche in der Rinde und den Blättern verschiedener Pappelarten stattfinden. Von Edmund W. Davy. — Der Verf. hat beobachtet, dass Pappelzweige beim längeren Liegen einen starken Geruch annehmen, den sie in frischem Zustande nicht besassen. Dieser Geruch war dem von Spiraea ulmaria ausserordentlich ähnlich und als einige Stücke dieser Zweige mit Wasser destillirt wurden, ging eine Flüssigkeit über, welche alle Eigenschaften einer wässrigen Lösung von salicyliger Säure, dem riechenden Bestandtheil der Spiraea, besass. Da diese Verbindung in den frischen Pappelzweigen nicht enthalten ist, muss sie sich durch Oxydation an der Luft aus dem darin stets vorkommenden Salicin oder Populin gebildet haben. Es ist bekannt, dass beide Körper bei der Oxydation salicylige Säure liefern. Der Verf. ist aber der Meinung, dass in diesem Falle nur das Populin zur Bildung derselben Veranlassung gab, denn bei vergleichenden Versuchen mit verschiedenen Weidenarten, die Salicin aber kein Populin enthalten, bildete sich unter denselben Umständen keine Spur von salicyliger Säure. Neben dieser entstehen in der Rinde und den Blättern der Pappel beim Aufbewahren an der Luft noch Traubenzucker und eine saure Substanz, deren Natur noch nicht festgestellt ist. (Laboratory, Aug. 24, 1867, 361.)

Ueber salpetrigsaures Amyl. Von Charles R. C. Tichborne. — Das salpetrigsaure Amyl zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Stickoxyd. Es ist deshalb unmöglich, dasselbe zu rectificiren, ohne bedeutenden Verlust (der bis 40 Proc. betragen kann) und ohne ein mehr oder weniger unreines Product zu erhalten. Die Siedepunctsangaben von 96° und 91° sind jedenfalls zu hoch. — Zur Darstellung des Aethers empfiehlt der Verf., auf ein Gemisch von Salpeter und Stärke Amylschwefelsäure einwirken zu lassen. Man bringt das gepulverte Gemisch in eine Retorte, setzt allmälig die Amylschwefelsäure hinzu und leitet die Reaction durch Erwärmen ein. Der Prozess schreitet dann von selbst sehr regelmässig fort und der Aether destillirt über, ohne dass weiteres Erwärmen nöthig ist. Das unreine Product muss über etwas trocknem kohlensaurem Natron so schnell als möglich rectificirt werden, aber, so vorsichtig man dabei auch ist, so erleidet dasselbe doch immer eine theilweise Zersetzung.

(Laboratory, Aug. 24, 1867, 362.)

Ueber salpetrigsaures Amyl. Von E. T. Chapman. — Die Angaben von Tichborne (s. vorige Abhandlung) können sich nur auf einen unreinen Aether beziehen. Das reine salpetrigsaure Amyl ist im Gegentheil ein sehr beständiger Körper, der ohne Zersetzung destillirt und selbst 60 Stunden auf 115° in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt werden kann, ohne mehr als eine äusserst geringe Zersetzung zu erleiden. Der Siedepunct 97—98° ist sehr constant. Der Aether absorbirt Stickoxyd sehr leicht und frisch bereitet enthält er stets mehr oder weniger dieses Gases gelöst, welches erst durch längeres Sieden entfernt werden kann. Möglicherweise hat das Entweichen dieses Gases Tichborne zur Annahme der leichten Zersetzbarkeit verleitet. Die Methode von Tichborne liefert ausser dem Salpetrigsäureäther noch andere Producte und ist nicht zu empfehlen.

(Laboratory, Aug. 31, 1867, 375.)

Ueber die Flüchtigkeit des Sulfocyaneisens. Von William Skey. — Wenn man eine Lösung von Eisenchlorid und einem Sulfocyanalkali mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure behandelt, wird schon bei gewöhnlicher Temperatur eine grosse Menge einer rothgefärbten Verbindung entwickelt, welche durch poröse Körper oder rauhe Oberflächen aufgefangen werden kann und die Reactionen von Eisen und Sulfocyan giebt. Die Bildung dieser Verbindung lässt sich am leichtesten beobachten, wenn man das obige Gemisch in eine flache Schale giesst, auf dieselbe ein Stück Papier legt und darüber eine andere etwas grössere Schale deckt. Nach kurzer Zeit bildet sich auf dem Papier ein rother Ring und selbst 5 Schichten von dickem Schreibpapier werden von der Verbindung nach kurzer Zeit durchdrungen. Wenn die Verbindung einmal auf dem Papier haftet, so verflüchtigt sie sich selbst dann nicht wieder, wenn man dieses auf 93—94° erhitzt, aber die Farbe verschwindet, sobald man das Papier mit Wasser befeuchtet. In Aether dagegen ist sie ohne Farbenänderung löslich.

(Chem. News, Oct. 4, 1867, 180.)

Ueber die Löslichkeit von Gyps in Wasser. Von A. H. Church. — Der Verf. hat die Löslichkeit des Gypses von Neuem bestimmt und gefunden, dass 1 Thl. Gyps 445 Thle. Wasser von 14° und 420 Thle. von 20,5° erfordert. Kohlensäure vermindert die Löslichkeit etwas.

(Laboratory, Sept. 14, 1867, 418.)

Ueber Phtalschwefelsäure. Von O. Loew. — Phtalsäure wird mit überschüssiger wasserfreier Schwefelsäure längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf 100—105° erhitzt, das Product feuchter Luft ausgesetzt, und später mit kohlensaurem Blei neutralisirt; schwefelsaures und phtalsaures Blei bleiben ungelöst, phtalschwefelsaures Blei geht in Lösung. Letztere wird in gelinder Wärme concentrirt, durch Schwefelwasserstoff entbleit, und das Filtrat mit kohlensaurem Baryum neutralisirt. Aus der nicht zu verdünnten Lösung fällt Alkohol ein weisses, amorphes Baryumsalz $C_8H_4BaSO_7$. — Andere Salze konnte Verf. nur syrupartig, nicht krystallisirt erhalten. Die Säure selbst gesteht beim Concentriren ihrer Lösung im Vacuum zu einem krystallinischem Magma. Die wässrigen Lösungen der Säure und der Salze erfahren beim Kochen (die des Bleisalzes schon in gelinder Wärme) theilweise Zersetzung, wobei neben Schwefelsäure wahrscheinlich Phtalsäure entsteht. — Die Ausbeute an Phtalschwefelsäure beträgt etwa $^1/_{10}$ der angewandten Phtalsäure. (Ann. Ch. Pharm. 143, 257.)

Ueber Schwefligsäurecyanid und andere Zersetzungsproducte des Schwefligsäurechlorids. Von Dr. Fr. Gauhe. — Schwefligsäurechlorid stellt Verf. dar durch Einleiten von schwefliger Säure in Phosphorsuperchlorid, indem er nach Carius' Vorschlag mindestens 2 Pfd. des letzteren anwendet. Die Trennung des entstandenen Schwefligsäurechlorids vom Phosphoroxychlorid erfordert ein häufig wiederholtes Fractioniren, so dass Verf. aus 2 Pfd. Phosphorsuperchlorid nie mehr als 200 Grm. reines Schwefligsäurechlorid (Siedep. 78—79°) erhalten konnte.

I. *Schwefligsäurecyanid* $SO(CN)_2$ entsteht durch Einwirkung von Schwefligsäurechlorid auf Cyansilber. Die schon in der Kälte eintretende Reaction ist so heftig, dass selbst bei Anwendung von nur 10 Grm. Schwefligsäurechlorid die Zersetzung des entstehenden Products durch Abkühlen verhindert werden muss. Das gebildete Cyanid setzt sich theilweise nach Beendigung der Reaction im Hals des Kochfläschens in weissen Kryställchen ab, theilweise wird es aus dem Rückstand durch Aether ausgezogen, der es beim Verdunsten — zuletzt über Schwefelsäure — in schönen weissen, oft zolllangen Krystallnadeln hinterlässt, die bei 18° ein spec. Gewicht von ca. 1,44 besitzen. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, zersetzen sich schon bei längerem Stehen an der Luft leicht,

schmelzen bei ca. 70° und sublimiren in weissen Krystallblättchen. Unreines oder theilweise zersetztes Cyanid sublimirt in gelben Oeltropfen. Ist bei der Darstellung das Schwefligsäurechlorid nicht frei von Phosphoroxychlorid, so wird das Cyanid schmierig, krystallisirt schwer und zersetzt sich sehr schnell. — Schwefligsäurecyanid zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkalien in schweflige Säure und Blausäure — Schwefligsäurechlorid wirkt auch auf Jod — und Bromsilber ein; dabei werden Jod und Brom frei.

II. *Schwefligsäurechlorid und Zinkäthyl* wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig auf einander ein. Es wurde daher durch einen Kohlensäurestrom, der durch ein mit Schwefligsäurechlorid gefülltes und erwärmtes Kochfläschchen strich, der Dampf des Chlorids auf eine Zinkäthylschicht geleitet. Die durch die Reaction gebildete zähe Masse schied beim Versetzen mit Wasser reichliche Mengen von Zinkoxyd und ein Oel ab, welches sich als Schwefeläthyl erwies. Verf. ist der Ansicht, die Reaction erfolge etwa nach der Gleichung:

$$S_2O_2Cl_2 + 3ZnC_4H_5 = S_2\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\end{cases} + 2ZnCl + ZnO + C_4H_5O$$

Verdünnen des Zinkäthyls mit Aether oder Benzol ändert den Verlauf der Reaction nicht.

III. *Schwefligsäurechlorid und Benzol* wirken erst beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf eine Temperatur von über 200° ein. Das Schwefligsäurechlorid wird vollständig zerstört, es bildet sich Salzsäure, Chlorphenyl, viel freier Schwefel, eine geringe Menge eines übelriechenden Oels und etwas Benzoësäure oder eine derselben ähnliche Säure.

(Ann. Ch. Pharm. 143, 263.)

Eine neue Bildungsweise der Viridinsäure. Von C. Otakar Cech. — Rochleder (Ann. Ch. Pharm. 63, 193) stellte die Viridinsäure aus Kaffeegerbsäure dar, Verf. gewinnt sie direct aus dem Kaffee. Kaffeebohnen werden im Mörser grob zerkleinert, dann in einer Handmühle zerrieben, zur Entfernung von Fett mit Aetheralkohol ausgekocht und dann feucht an der Luft ausgebreitet. Nach mehrmaligem Befeuchten mit Wasser wird der Bohnenbrei nach 2—3 Tagen smaragd- bis dunkelgrün. Man zieht dann mit Essigsäure und Weingeist aus und verfährt im Uebrigen nach Rochleder's Methode. — Verf. behält sich Mittheilungen über die Analogie dieser Viridinsäure mit der aus Kaffeesäure gewonnenen und über ihre Beziehungen zur Kaffeegerbsäure vor. (Ann. Ch. Pharm. 143, 366.)

Notiz über die Darstellung von krystallisirtem Phenol. Von W. E. Bickerdike. — Das unreine aus Theeröl auf gewöhnliche Weise mit Natronlauge erhaltene Liquidum wird zuerst für sich destillirt, um die grösste Menge des Wassers und Schwefelwasserstoffs zu entfernen. Darauf destillirt man es von Neuem aus einer vollständig trocknen Retorte mit 1—2 Proc. wasserfreiem Kupfervitriol und fängt das Destillat in 5 oder 6 trocknen Flaschen auf. Die grösste Menge des Destillats krystallisirt dann bei 16°, namentlich wenn man ein Stückchen festes Phenol in dasselbe hineinlegt. Wenn viel Schwefelwasserstoff vorhanden ist, so muss er vor der Destillation mit dem Kupfervitriol entweder durch Sieden oder durch Stehenlassen des Liquidums in einem offenen Gefäss entfernt werden.

(Chem. News, Oct. 11, 1867, 188.)

Sachverzeichniss.

Namenverzeichniss.

Berichtigungen.

Seite		Zeile			
Seite	6	Zeile	16 v. u.	statt	Genuss lies Genus.
„	85	„	19 v. o.	fehlt	hinter: zeigte : $C_{52}H_{22}O_{24}$.
„	301	„	18 v. o.	statt	Phonakonsäure lies Phenakonsäure.
„	316	„	2 v. o.	„	Buttersäure lies Buttersäure*äther*.
„	438	„	2 v. u.	„	diese lies die.
„	444	„	23 v. u.	„	andern als durch lies andern durch.
„	444	„	22 v. u.	„	bestimmten lies bestimmen.
„	445	„	26 v. u.	„	Amylons lies Amylens.
„	479	„	25 v. u.	„	Dichte im Gaszustande bezogen, auf lies Dichte im Gaszustande, bezogen auf.
„	479	„	10 v. u.	„	H^2 lies Θ^2.
			9 —	„	αH — $\alpha\Theta$.
			8 —	„	$\alpha\gamma$ — $\alpha\nu$.
			7 —	„	$\alpha\gamma^2$ — $\alpha\nu^2$.
„	480	„	5 —	„	Atome nach absolutem Maasse, zu lies Atome, nach absolutem Maasse zu.
„	492	„	2 —	„	purpures lies Purpureo-Kobaltchlorid.
„	707	„	8 —	„	glycolsaures lies ätherglycolsaures.
„	729	„	19 v. o.	„	den Säuren des lies der Säuren das.

In Erdmann's J. f. pract. Chemie 100, 508 werden einige Fehler verbessert in einer Abhandlung von Oudemans, die auch in diese Zeitschrift N. F. 3, 256 übergegangen sind. Auf Seite 256, Zeile 12 von unten muss es heissen Tangkallak statt Fangkallak; Zeile 8 von unten muss es heissen Tinkawangfet und tallow statt Finkawangfett und fallow.

Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig.